

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(12) LAID-OPEN PATENT GAZETTE (A)

(11) Publication Number

10-330521

(43) Date of Publication of Application December 15, 1998

(51) Int. Cl. ⁶	Domestic Classification Code	FI		
C08J 9/00	CES	C08J 9/00		CESZ
B29C 55/12		B29C 55/12		
			55/28	
C08J 7/00		C08J 7/00		Z
7/04	CES	7/04		CEST

Request for examination: Not filed Number of claims: 8 OL (Total pages: 18)
Continued on the last page

(21) Application Number	09-143752	(71) Applicant	000005887 Mitsui Chemicals, Inc.
(22) Date of Filing	June 2, 1997	(72) Inventors	Hashimoto, Akinao Yagi, Kazuo Mantoku, Hitoshi
		(74) Agent	Patent Attorney Shouji, Yukio

PARTIAL TRANSLATION

(54) [TITLE OF THE INVENTION]

POROUS POLYOLEFIN FILM AND ITS APPLICATION

[0008]

[PROBLEMS TO BE SOLVED BY THE PRESENT INVENTION] The present inventors have found that both of a low bubble point and a high solution retaining rate can be achieved and a reduction in strength caused by an increase in hole diameter of all holes of a porous film can be eliminated, by perforating a small number of large diameter through holes in a porous film with microscopic holes. The foregoing problems thus can be solved and the present invention has thus been accomplished.

[0069]

(The perforation of through holes)

Large-diameter through holes can be perforated in a porous film having microscopic holes by conventional methods. For example, punching perforation using a needle or the like, hot needle perforation, laser perforation using laser such as carbon dioxide laser, excimer laser, or the like, perforation using a minute heat element, and perforation using high intensity discharge. These methods can be performed alone or in combination. Detailed descriptions of these perforating methods are disclosed, for example, in Japanese Unexamined Patent Publication Nos. 62-148246, 63-33272, 4-209636, Japanese Examined Patent Publication No. 6-61858, Japanese Unexamined Patent Publication No. 6-170959, and the like.

[0070]

It is preferable that the perforated hole diameter be within the range of 10-200 μm in surface hole diameter. If the hole diameter becomes too large, it is possible that a defect such as a dramatic reduction in mechanical strength occurs. In addition, when the film is used as a separator, the possibility of a short circuit becomes high due to the contact between the electrodes. Moreover, when the film other than the wall surfaces of the through holes is subjected to a hydrophilizing treatment to use the film as a filter material for a liquid having gaseous bubbles, it is possible that filtrate droplets containing suspended matter and the like are filtered and easily passed through the through holes along with the bubbles.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-330521

(43)公開日 平成10年(1998)12月15日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00	C E S Z
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	
55/28		55/28	
C 0 8 J 7/00		C 0 8 J 7/00	Z
7/04	C E S	7/04	C E S T
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平9-143752

(22)出願日 平成9年(1997)6月2日

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 橋本 暁直

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 八木 和雄

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 萬徳 均

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 庄子 幸男

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン多孔フィルムおよびその用途

(57)【要約】

【課題】 ろ過材や電池セパレータ用途に適したポリオレフィン多孔フィルムであって、低バブルポイントと高保液率を兼ね備えた多孔フィルムを提供する。

【解決手段】 流動パラフィン保液率が40%以上で、バブルポイントが2.0kg/cm²以下であるポリオレフィン多孔フィルム。前記ポリオレフィン多孔フィルムが、以下の物性を有するものであることが好ましい。

(1)膜厚 10ないし120μm；

(2)空孔率 40ないし90%；

(3)引張強度 10kg/5cm以上；

【特許請求の範囲】

【請求項1】 流動パラフィン保液率が40%以上で、バブルポイントが 2.0 kg/cm^2 以下であるポリオレフィン多孔フィルム。

【請求項2】 前記ポリオレフィン多孔フィルムが、以下の物性を有するものである請求項1記載のポリオレフィン多孔フィルム。

- (1) 膜厚 10 ないし $120 \mu\text{m}$;
- (2) 空孔率 40 ないし 90% ;
- (3) 引張強度 10 kg/5 cm 以上;

【請求項3】 前記ポリオレフィン多孔フィルムが、水銀ボロシメーターで測定される極大細孔径が $10 \mu\text{m}$ 以下、突刺強度が 200 g 以上であるポリオレフィン多孔フィルム原反に、表面孔径 10 ないし $200 \mu\text{m}$ の貫通孔を 0.01 個/ cm^2 以上穿孔して得られるものである請求項1または2記載のポリオレフィン多孔フィルム。

【請求項4】 前記貫通孔が、パンチング穿孔、熱針穿孔、レーザー穿孔、微細加熱素子による穿孔、高圧放電による穿孔からなる群より選ばれた方法を単独または組み合わせて穿孔される請求項3記載のポリオレフィン多孔フィルム。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1記載のポリオレフィン多孔フィルムを、親水化处理して得られる、

- (1) 膜厚 10 ないし $120 \mu\text{m}$;
- (2) 電解液保液率 200% 以上;
- (3) 引張強度 10 kg/5 cm 以上;
- (4) バブルポイント 0.01 ないし 2.0 kg/cm^2 ;

である親水性ポリオレフィン多孔フィルム。

【請求項6】 水銀ボロシメーターで測定される極大細孔径が $10 \mu\text{m}$ 以下、突刺強度が 200 g 以上であるポリオレフィン多孔フィルム原反を親水化处理した後、表面孔径 10 ないし $200 \mu\text{m}$ の貫通孔を 0.01 個/ cm^2 以上穿孔して得られる、

- (1) 膜厚 10 ないし $120 \mu\text{m}$;
- (2) 電解液保液率 200% 以上;
- (3) 引張強度 10 kg/5 cm 以上;
- (4) バブルポイント 0.01 ないし 2.0 kg/cm^2 ;

である親水性ポリオレフィン多孔フィルム。

【請求項7】 前記親水化处理が、親水性物質の被覆処理、親水性基の付加反応、プラズマ処理、コロナ処理、フッ素ガス処理、およびスルホン化处理からなる群より選ばれた方法を単独または組み合わせて行われる請求項5または6記載の親水性ポリオレフィン多孔フィルム。

【請求項8】 請求項5ないし7のいずれか1記載の親水性ポリオレフィン多孔フィルムからなるアルカリ二次電池用セパレータフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ろ過材や電池セパレータ用途に適したポリオレフィン多孔フィルムに関するもので、より詳しくは、低バブルポイントと高保液率を両立可能な多孔フィルムおよびその好適な用途に関する。

【0002】

【従来の技術】高強度でサブミクロンからミクロンオーダーの微細孔を持つ多孔フィルムの製造方法としては、例えば、特公平6-53826号公報、特公平6-2841号公報あるいは特公平7-17782号公報に見られるようにすでに数多く提案されている。これらの方法は、いずれも微多孔フィルムを得るために、高分子量ポリオレフィンにデカン、ドデカン、デカリン、パラフィンオイル、鉱油等の炭化水素系溶剤、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪族アルコール等の脂肪酸炭化水素誘導体、パラフィン系ワックスあるいはジオクチルフタレート、ジブチルセバケート等の低分子量化合物から成る可塑剤を添加してフィルムを成形した後、該低分子量化合物をフィルムから除去することにより、微多孔フィルムを得るものである。

【0003】また、特公平6-53826号公報、特公平6-2841号公報で提案されている方法は、高強度の微多孔フィルムを得るために、低分子量化合物をフィルムから除去すると共に得られたフィルムを延伸している。また、強度は低いものの微多孔を持つ多孔フィルムの製造法としては、例えば特表昭62-500385号公報等にすでに開示されている。

【0004】これらの微細な孔を持つ多孔フィルムは、非常に保液性に富み、空孔率が高ければ、著しく高い保液率を有する。しかしながら、その最大孔径は、孔径分布が大きい場合でも約 $10 \mu\text{m}$ 以下、通常は約 $5 \mu\text{m}$ 以下であり、バブルポイントは不織布等の大孔径を有する多孔材料に比べ非常に高い。

【0005】これらの微細な孔を持つ多孔フィルムの孔径を大きくして、バブルポイントを低くする試みも行われている。しかしながら、孔径を大きくするにつれて、保液率が低下するため、低バブルポイントと高保液率を満足できるレベルで両立できる多孔フィルムは、現在のところ得られていない。また、孔径を大きくするにつれて、フィルムを構成単位であるフィブリルの強度が低下して行くため、力学的性質が悪化し、材料として製品に組み込む際に、不良の発生等を生じる可能性が高かった。

【0006】例えば、アルカリ二次電池の一つであるニッケル水素二次電池に上記微細孔を持つ多孔フィルムを使用した場合には、電解液の保液率が高いため、電池容量等に好影響を与える。しかしながら、電池の急速充電時等には、正極より酸素ガスが発生するため、セパレー

タのバブルポイントが高い場合は、電池内圧が増大し電池が破裂する危険があった。

【0007】上記したように、低バブルポイントと高保液率の両立とともに、製品構成時において十分な強度を有する多孔フィルムやセバレータフィルムはこれまで知られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、低バブルポイントと高保液率を両立させるため、また、多孔フィルムの孔全体を大孔径化することにより起こる強度低下を削減するため、微細な孔よりなる多孔フィルムに少数の大孔径の貫通孔を穿孔することにより、上記課題を解決できるという知見を見いだし本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明の目的は、従来の多孔フィルムでは不可能であった低バブルポイントと高保液率を両立可能で、しかも高強度な多孔フィルムを提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記多孔フィルムを親水化処理することにより得られる、高強度で、保液性とバブルポイントに優れた、アルカリ二次電池用セバレータフィルム等に有用な親水性の多孔フィルムを提供することにある。さらに、本発明の他の目的は、微細な孔よりなる多孔フィルムを親水化後、大孔径の貫通孔を穿孔することにより、大孔径の貫通孔内の壁面が疎水性に近く、絶縁性に優れたアルカリ二次電池用セバレータフィルム等に有用な親水性の多孔フィルムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するために提案されたものであって、微細孔よりなる高保液率の高強度多孔フィルムに、微細孔より大孔径の貫通孔を少数穿孔することにより、低バブルポイントを実現した高強度多孔フィルムを提供するものである。

【0011】すなわち、本発明によれば、流動パラフィン保液率が40%以上で、バブルポイントが2.0kg/cm²以下であるポリオレフィン多孔フィルムが提供される。

【0012】また、本発明によれば、前記ポリオレフィン多孔フィルムが、

- (1) 膜厚 10ないし120μm;
- (2) 空孔率 40ないし90%;
- (3) 引張強度 10kg/5cm以上;

の物性を有するものである上記ポリオレフィン多孔フィルムが提供される。

【0013】また、本発明によれば、前記ポリオレフィン多孔フィルムが、水銀ボロシメーターで測定される極大細孔径が10μm以下、突刺強度が200g以上であるポリオレフィン多孔フィルム原反に、表面孔径10ないし200μmの貫通孔を0.01個/cm²以上穿孔して得られるものである上記ポリオレフィン多孔フィル

ムが提供される。

【0014】また、本発明によれば、前記貫通孔が、パンチング穿孔、熱針穿孔、レーザー穿孔、微細加熱素子による穿孔、高圧放電による穿孔からなる群より選ばれた方法を単独または組み合わせて穿孔される上記ポリオレフィン多孔フィルムが提供される。

【0015】また、本発明によれば、上記ポリオレフィン多孔フィルムを、親水化処理して得られる、

- (1) 膜厚 10ないし120μm;
- (2) 電解液保液率 200%以上;
- (3) 引張強度 10kg/5cm以上;
- (4) バブルポイント 0.01ないし2.0kg/cm²;

である親水性ポリオレフィン多孔フィルムが提供される。

【0016】また、本発明によれば、水銀ボロシメーターで測定される極大細孔径が10μm以下、突刺強度が200g以上であるポリオレフィン多孔フィルム原反を親水化処理した後、表面孔径10ないし200μmの貫通孔を0.01個/cm²以上穿孔して得られる、

- (1) 膜厚 10ないし120μm;
- (2) 電解液保液率 200%以上;
- (3) 引張強度 10kg/5cm以上;
- (4) バブルポイント 0.01ないし2.0kg/cm²;

である親水性ポリオレフィン多孔フィルムが提供される。

【0017】また、本発明によれば、前記親水化処理が、親水性物質の被覆処理、親水性基の付加反応、プラズマ処理、コロナ処理、フッ素ガス処理およびスルホン化処理からなる群より選ばれた方法を単独または組み合わせて行われる上記親水性ポリオレフィン多孔フィルムが提供される。

【0018】また、本発明によれば、上記親水性ポリオレフィン多孔フィルムからなるアルカリ二次電池用セバレータフィルムが提供される。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のポリオレフィン多孔フィルムについてその製造方法を、原料、穿孔前多孔フィルムの成形方法、貫通孔の穿孔、親水化処理、得られたフィルムの特徴に分けて説明する。

【0020】〈原料〉本発明に用いるポリオレフィンとは、エチレン、プロピレンおよび炭素数4ないし8のα-オレフィンを、例えばチーグラー系触媒を用いたスラリー重合により、単独もしくは、二つ以上の組み合わせで重合して得られる。好ましい重合体は、エチレンと少量のプロピレンもしくは炭素数4ないし8のα-オレフィンの単独ないし、二つ以上の組み合わせによる共重合体である。

【0021】ポリエチレン共重合体の場合、共単量体の

量は5モル%以下が好ましい。これらの中で特に好ましいものは、エチレンの単独共重合体である。分子量は、多孔フィルム成形法にもよるが、極限粘度 $[\eta]$ で4 d l/g以上、好ましくは4ないし25 d l/gであり、特に高強度の微多孔フィルムを得る目的では、極限粘度 $[\eta]$ で5ないし20 d l/gが好ましく、7ないし20 d l/gが特に好ましい。極限粘度 $[\eta]$ が25 d l/gを越えるものは、いずれの成形方法においても成形性に劣る傾向があるし、極限粘度 $[\eta]$ が4 d l/g未満のものは強度が低くなる傾向がある。

【0022】〈穿孔前多孔フィルムの成形方法〉穿孔前の多孔フィルムの成形方法としては、従来提案されている、微細孔を有する多孔フィルムを作成する方法がいずれも使用できる。しかしながら、好適には、孔径の均一性や力学強度の観点から、以下の方法等を選定することが望ましい。

【0023】その1つは、ポリオレフィンの流動性改良剤として可塑剤を使用し、延伸処理により多孔化する方法である。流動性改良剤として用いる可塑剤(B)は、沸点が原料ポリオレフィン(A)の融点を越えるもので、好ましくは沸点が原料ポリオレフィンの融点+10℃以上であり、かつ融点が110℃以下のものであり、120℃以上の温度で熔融混練することにより、容易に、原料ポリオレフィン(A)と相溶し、均一な混合物をつくるものである。このような可塑剤は、大別して下記のB₁およびB₂の二つの群より選ばれる。

【0024】まずB₁群としては、分子量2000以下の室温固体の炭化水素系可塑剤であって、好ましくは、分散性の観点から、分子量400ないし1000のパラフィン系ワックスが挙げられる。パラフィン系ワックスとしては、具体的にはドコサン、トリコサン、テトラコサン、トリアコンタン等の炭素数22以上のn-アルカンあるいはそれらを主成分とした低級n-アルカン等の混合物、石油から分離生成されたいわゆるパラフィンワックス、エチレンおよびエチレンと他の α -オレフィンとを重合して得られる低分子量重合体である中・低圧法ポリエチレンワックス、高圧法ポリエチレンワックス、エチレン共重合ワックス、あるいは中・低圧法ポリエチレン、高圧法ポリエチレン等のポリエチレンを熱減成により分子量を低下させたワックス及びそれらワックスの酸化物あるいは変性物等の酸化ワックスまたは変性ワックスが挙げられる。

【0025】またB₂群としては、特に炭素数15以上で水酸基を有する脂肪族化合物が好ましい。その具体例としては、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、セリルアルコール、ベヘニルアルコール等のアルコール類；ジオクチルエーテル、ジデシルエーテル、ジドデシルエーテル等のエーテル類；メチルテトラデシルケトン、ジドデシルケトン、n-プロピルヘキサデシルケトン、ジオクタデシルケトン

等のケトン類；ラウリル酸オクチル、パルミチン酸エチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸オクチル等のエステル類等の脂肪族化合物、ジシクロペンタジエンを主成分とする平均分子量500ないし2000程度の石油樹脂又は該石油樹脂の水添物等の脂環式化合物等が挙げられる。

【0026】多孔フィルムの製造には、まず、多孔フィルムの原料となる、原料ポリオレフィン(A)15ないし80重量%、好ましくは20ないし60重量%と、可塑剤(B)85ないし20重量%、好ましくは80ないし40重量%を、均一に配合し、熔融混合し、ついで冷却固化することにより、原反シートを得る。

【0027】前記原料ポリオレフィン(A)と可塑剤(B)との熔融混練は、たとえば、ヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダーで混合後、一軸押出機、二軸押出機等のスクリー押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で、通常、融点以上、300℃以下の温度で行い得る。原料ポリオレフィンの融点以下の混練は混合物の粘度が高く、均一に混合できない。また300℃を越える温度での熔融混練では原料ポリオレフィンの熱劣化が起り、好ましくない。特に好ましい熔融混練温度は180ないし250℃の範囲である。

【0028】原反シートへの成形は、通常、T-ダイを装着した押出機による押出成形が好ましく、また生産性は劣るものの、圧縮成形による方法でもよい。熔融混練はシートへの成形に先だてあらかじめ行ってもよいし、スクリー押出機等で熔融混練しながら、ダイより原反シートを押し出す連続法で行ってもよい。また、圧縮成形による場合は予め熔融混練を別途行い、シート状の形状付与を圧縮成形にて行う。原反シートの厚みは延伸時にチャックで挟み操作するため、0.05 mmないし5 mmの範囲にあることが好ましい。

【0029】次に調製した原反シートを延伸する。可塑剤(B)の除去は、延伸に先立って実質的に全量の可塑剤を除去することも可能であるが、より均一な多孔性構造を得るために、延伸は可塑剤の少なくとも一部を原反シート中に残存させた状態で行われる。得られたシートは60ないし140℃の温度で、縦及び横方向に同時、もしくは逐次で二軸延伸されることが好ましい。延伸温度の下限は60℃である。この範囲内の温度で延伸することにより、フィルムは均一な多孔性構造を持つ。

【0030】60℃未満の温度での延伸では到達可能な延伸倍率が低い値に留まるし、その結果、優れた引張強度を発現することが困難である。また延伸応力も大きく、延伸操作上、不利である。延伸温度が140℃を上回るときはポリオレフィンフィルムに延伸応力が掛かりにくいいため、優れた引張強度を発現させることは困難である。

【0031】調製された原反シートを二軸延伸する方法

は、テンター法による同時もしくは逐次二軸延伸、あるいは、ロール等により縦方向に延伸後、テンターにより横方向に延伸する逐次二軸延伸法が挙げられる。延伸倍率が縦方向、横方向それぞれ10倍以上の場合には多段延伸が好ましい。

【0032】この時、延伸温度は、160℃を越えない範囲で前段の延伸工程から後段の延伸工程に向かって温度を上昇させていってもよい。

【0033】押し出された原反シートを延伸する際には、ダイより押し出された熔融状態のシートが冷却されて延伸温度に入ったときに、延伸を行う方法もあるが、通常、シート状熔融混合物を、一旦、加えた可塑性剤(B)とともに冷却固化した後、再度加熱し、上記延伸温度内で少なくとも一部の可塑性剤(B)とともに延伸する。

【0034】通常、延伸時の熱媒体は空気であるが、延伸中に可塑性剤(B)の除去を行うのであれば、比較的沸点が高く、延伸温度でポリオレフィンと相溶せず、可塑性剤(B)と相溶するような溶剤(C)が選ばれる。

【0035】また二軸延伸する際の延伸倍率は、通常、縦方向が3倍以上、好ましくは4倍ないし20倍、横方向が3倍以上、好ましくは4倍ないし20倍であり、面倍率では10倍以上が好ましい。

【0036】次に、可塑性剤(B)をフィルムから実質的に全量除去する。除去の工程は特に限定されないが、上述した様に調製した原反シートから、延伸に先立って実質的に全量の可塑性剤(B)を除去してもよいし、延伸に先だって可塑性剤(B)の一部を抽出除去してその後延伸してもよいし、さらには、延伸しながら一部もしくは全部の可塑性剤(B)を抽出除去してもよいし、延伸後に残存する可塑性剤(B)を全部抽出除去してもよい。

【0037】可塑性剤(B)の除去は、延伸過程ではその延伸温度で、それ以外の工程では60℃以下の温度で、除去するのが好ましい。

【0038】かかる可塑性剤(B)を抽出除去することの出来る溶剤(C)としては、B₂群の可塑性剤においては、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-デカン、n-ドデカンのような炭化水素系低分子量溶剤が適している。B₂群の可塑性剤においてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；芳香族炭化水素、クロロホルム、アセトン、四塩化炭素などあるいはこれらの混合物を用いることが出来る。

【0039】原反シートから一部の可塑性剤(B)を除去する場合、非拘束状態(自由端)で抽出除去処理を行った場合、原反シートは収縮するが、面積比で30%までの収縮であれば、続く二軸延伸工程での延伸特性を損なうものではない。しかし原反が反って、皺が入ることがあり、これはテンターに装着する際、クリップミスなどを起こす虞があるので操作上好ましいものではない。し

たがって、原反シートからの可塑性剤の抽出除去は少なくとも一方向を拘束状態(固定端)で行うことが好ましい。なお、このときの一部の可塑性剤とは、最大でも原反シート中に残存するポリオレフィンと等重量の可塑性剤である。

【0040】延伸後、フィルムから可塑性剤を抽出する場合、原反シートからの可塑性剤(B)の除去と同じように、少なくとも一方向を拘束状態(固定端)で行うことが好ましい。この工程の終了後、可塑性剤(B)は実質的に全量除去される。

【0041】なお、穿孔前多孔フィルムの成形に先立って、原料ポリオレフィン(A)には、可塑性剤(B)に加えて、耐熱安定剤、耐候安定剤、滑剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、顔料、染料、無機充填剤等、通常ポリオレフィンに添加して使用される各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で配合しておいてもよい。

【0042】もう1つの方法は、可塑性剤を使用しないで、面配向不透気性フィルムを熱処理して多孔化する方法である。ポリオレフィンからなる不透気性フィルムは、インフレーションフィルム成形法で得られる。インフレーションフィルムは、実質的にポリオレフィンから成り、インフレーションフィルム成形時に原料ポリオレフィンに多量の溶剤および/または可塑性剤が添加されていない。したがって、耐熱安定剤、耐候安定剤、滑剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、顔料、染料等の通常ポリオレフィンに添加して使用される各種添加剤は、本発明の目的を損なわない範囲で配合されていても良いが、その上限は総量で好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。

【0043】ポリオレフィンのなかで、極限粘度 $[\eta]$ で5dl/g未満のものは、通常のインフレーションフィルム成形法によって成形することができる。インフレーションフィルムの成形法について、詳しくは、「プラスチックの押出成形とその応用」[澤田慶司著：誠文堂新光社発行(1966年)]の第4編2章に述べられたポリエチレンやポリプロピレンで行われるような一般的な方法が挙げられる。

【0044】インフレーションフィルム成形法と比べると、T-ダイフィルム成形法では成形されるフィルムは、熔融延伸をした場合一軸配向であるため、成形後、フィルムを後処理で面配向させなければならないが、インフレーションフィルム成形法では、成形時、膨比を適当に選択することによって、フィルム成形時にフィルムを面配向させることができる。

【0045】多孔化処理前フィルムを成形するための好ましい条件は、ドラフト比と膨比を大きく取ることである。ドラフト比とは、インフレーションフィルムダイのリップ出口でのフィルム樹脂の流出速度と冷却固化したチューブフィルムの引き取り速度の比であり、また膨比とは、冷却固化したチューブフィルムの直径とインフレ

ーションフィルムダイの平均直径の比である。通常の場合、ドラフト比は、2以上の範囲で適宜調整されるが、好ましい範囲は3以上であり、膨比は1.1ないし2.0倍の範囲で適宜調整される。

【0046】極限粘度 $[\eta]$ で5dl/g以上、25dl/g以下の高分子量ポリオレフィンの場合、以下のようにして多孔化処理前フィルムを得ることができる。高分子量ポリオレフィンをスクリー押出機で熔融し、次いでマンドレルがスクリーの回転に伴って、または単独で回転する少なくとも L/D が5のチューブダイから押し出した後、熔融状態のチューブ状フィルムの内部に気体を吹き込んで、膨比1.1ないし2.0に膨張させて、冷却しフィルムとするインフレーション成形法によって得られる。好ましいドラフト比は、5以上であり、とくに好ましくは8以上である。また好ましい膨比は、5以上であり、とくに好ましくは8以上である。

【0047】ここで、 L はマンドレルとアウターダイで構成されるチューブダイの長さ、また D はマンドレルとアウターダイのクリアランス、すなわちダイリップの厚さである。インフレーションフィルム成形装置に関する態様は、本出願人により出願された特公平6-55433号公報に詳述されている。

【0048】いずれの方法においても、得られる多孔化処理前フィルムは、極限粘度 $[\eta]$ で4ないし25dl/gのもので、面配向しており、結晶化度が好ましくは60%以上、さらに好ましくは60ないし70%の不透气性フィルムである。不透気性フィルムとは、後述する透気度測定試験において、透気度が10000秒/100cc以上のフィルムである。

【0049】示差走査型熱分析計(DSC)で結晶融解熱から求められる処理前フィルムの結晶化度は、ポリエチレンの場合、好ましくは60%以上、さらに好ましくは60ないし70%である。またポリエチレン以外のポリオレフィンの場合、処理前フィルムの結晶化度は、好ましくは40%以上、さらに好ましくは50%以上である。

【0050】上述のインフレーションフィルム成形法で得られたフィルムで、ポリエチレンの場合に60%、その他のポリオレフィンの場合に40%の結晶化度を下回るフィルムは、この方法で多孔化した場合に所望の空孔率を達成できない虞がある。この場合、予め気体(空気)雰囲気下で行う予備的な熱処理等を行うことによって結晶化度を60%以上として、熱処理工程に供することも好ましい態様である。

【0051】多孔化処理前フィルムは、面配向していることが好ましい。本発明でいう面配向とは、結晶が二軸に配向していることを指す。フィルムが二軸に配向しているということは、フィルム面内でポリオレフィンの単位結晶のうち、分子鎖方向に対応するc軸以外のa軸およびb軸のいずれかが、主としてフィルム面に垂直に存

在している状態で、かつその軸以外の例えばc軸がフィルム面内にほぼ無配向に分布している状態をいう。フィルム面に垂直に存在する軸は、ポリエチレンの場合、通常a軸であり、それ以外のポリオレフィンの場合、通常b軸である。

【0052】この状態は、X線回折装置による観測で以下のようにして確認することができる。すなわち、フィルムのエンド(END)方向からフィルムを赤道方向に配置して、X線を入射し回折パターンを観察したときに、ポリエチレンの場合、配向係数 f_a (その他のポリオレフィンの場合では f_b)が少なくとも0.2以上であり、かつフィルムの機械軸方向を子午線方向になるように配置して、スルー(THROUGH)方向からX線を入射し回折パターンを観察したときに、配向係数 f_c が-0.2以上0.2以下であるような状態である。配向係数 f_a 、 f_b 、 f_c の求め方、および計算方法は、「高分子のX線回折(上)」(LEROY E. ALEXANDER著、桜田一郎監訳、化学同人)の選択配向の節に記載されている通りである。

【0053】次に上述の処理前フィルムの多孔化のための熱処理を行う。熱処理の条件は、例えば、ポリエチレンの場合、通常、100ないし145℃の温度で1分間以上といった条件で、処理後の結晶化度が処理前に比較して10ないし20%程度増大するような条件で行うことが好ましい。この時、処理前フィルムは、収縮を妨げるように、好ましくは、少なくとも一方向で、最も好ましくは、直交する二方向で固定される。収縮が余儀なくされる場合の好ましい収縮の許容範囲は、長さおよび幅方向で10%以内である。

【0054】上述の熱処理条件で、フィルムは多孔化する。後述する特定の第一の液体を用いる場合は、固定状態のまま乾燥することにより、多孔フィルムを得ることができる。

【0055】熱処理の雰囲気は、空気中でもよいが、原料ポリオレフィンと適度な親和性を持つ第一の液体の中で行うことが好ましい。原料ポリオレフィンと適度な親和性を持つということは、ポリオレフィンの処理前フィルムを成形し、それを処理温度で第一の液体に浸漬したとき、処理前フィルムの結晶部分には作用せずに、主として非晶性部分に浸透し、選択的に熔融もしくは溶解させ、冷却した時にその一部を結晶化させ、全体として結晶化度を上げ得るものである。したがって、著しく親和性が優れ、熱処理温度域でポリオレフィンの結晶を溶解する溶剤は排除される。

【0056】なお、ポリオレフィンと親和性を持つとは、ポリオレフィンフィルムに液体が十分に馴染むことであり、表面張力が小さいと言い換えることができる。そしてその尺度としては、接触角で100度以下、好ましくは90度以下、更に好ましくは80度以下の液体である(なお、表面張力は、市販の自動接触角計を用い、

常法で測定できる)。

【0057】また、ポリオレフィンの結晶を熱処理温度域で溶解しない液体とは、例えば、溶液セルを装着した示差走査熱量計(DSC)で、液体の存在下でポリオレフィンの融点をセカンドランで観察した時に、ポリオレフィン単独の融点に比べて、その融点を20℃以上低下させない液体である。液体のポリオレフィンに対する親和性は処理温度によっても変わるので、処理温度と液体の種類を選ぶことにより適度な親和性を得て、多孔化の効果を最大限まで上げることができる。

【0058】このような第一の液体としては、エタノール、プロパノール、ブチルアルコール、アミルアルコール等のような低級脂肪族アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のような低級脂肪族ケトン；ギ酸エチル、酢酸ブチル等のような低級脂肪族エステル；四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、クロロベンゼン等のようなハロゲン化炭化水素；ヘプタン、シクロヘキサノール、オクタン、デカン、ドデカン等のような炭化水素；ピリジン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等のような窒素含有有機化合物；メチルエーテル、エチルエーテル、ジオキサン、ブチルセロソロブ等のようなエーテルである。また、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のようなグリコール類、一般的に加熱熱媒として用いられるシリコンオイル等も好ましい液体である。

【0059】これらの液体は、2種または2種以上の混合物として使用することもできる。また界面活性剤を添加した温水、熱水も有効であるが、ベンゼン、キシレン、テトラリンは、ポリオレフィンを熱処理温度で溶解するため、好ましくない。

【0060】ポリエチレンおよびポリプロピレンに対する好適な第一の液体は、オクタン、デカン、ドデカン、パラフィンオイル、溶融パラフィンワックスやそれらを主成分とする液体、これらの少なくとも一種類以上の組成物の液体である。

【0061】熱処理温度は、ポリオレフィンの種類や液体の種類にもよるが、例えば、ポリエチレンの場合では、通常100℃ないし145℃、好ましくは115℃ないし140℃である。ポリエチレン以外の場合のポリオレフィンの場合の処理温度は、通常50℃ないし150℃、好ましくは80℃ないし140℃である。一般的に処理時間は、処理前フィルムが処理温度に到達後、10秒ないし10分間、好ましくは30秒ないし5分間であり、処理温度が高くなれば、処理時間を短くすることができる。なお、必要以上の処理時間は、微多孔フィルムの引張強度を低下させる虞があるので避けたほうが好ましい。

【0062】液体中で熱処理を行ったフィルムは、乾燥処理が行われる。処理に用いた液体の種類にもよるが、

フィルムの収縮を妨げるように二方向固定した状態であれば、処理液体を温風や熱風で直接乾燥してもよいが、比較的乾燥速度の遅い液体の場合、第一の液体と相溶性があり、その液体よりも沸点が低かつその液体よりもポリオレフィンとの親和性に劣る第二の液体に浸漬して、乾燥することが好ましい。さらに、乾燥する際にも、処理フィルムは、収縮を抑えるように、好ましくは少なくとも一方向で、最も好ましくは二方向で固定される。収縮が余儀なくされる場合の好ましい収縮の許容範囲は、長さおよび幅方向で10%以下である。

【0063】用いることのできる第二の液体の例としては、ヘキサノール、ヘプタノールのような低沸点炭化水素、塩化メチレンのような塩素置換低沸点炭化水素、1,2-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパノールのような塩素フッ素置換低沸点炭化水素などが挙げられる。浸漬温度や浸漬時間は、熱処理温度以下で液体の置換が完全に行われる条件のうち、最低の温度と最短の時間が選ばれる。

【0064】乾燥された多孔フィルムは、フィルムの皺の除去、空孔率やフィルム厚みの調整、フィルムの表面摩擦係数の低減化のためにヒートセットを行ってもよい。ヒートセット時の条件は、気体(空気)雰囲気下で温度や処理時間などが適宜選ばれる。

【0065】また、引張強度のさらに大きな多孔フィルムを得るためやフィルムの空孔率、孔径の調整のために、熱処理と同時に延伸、あるいは熱処理前後に延伸を行ってもよい。

【0066】延伸は、処理前フィルムの融点以下で行われる。延伸温度の下限は高分子量ポリオレフィンの種類にもよるが、処理前フィルムの融点-40℃前後である。ポリオレフィンがポリエチレンであれば、100ないし145℃である。延伸倍率は、一軸延伸の場合、150%以上、好ましくは150ないし500%である。一軸延伸の場合には、一定幅一軸延伸が好ましい。二軸延伸の場合には、面倍率で150%以上、好ましくは、150ないし250%である。

【0067】延伸は、空気雰囲気下で行っても良いし、また上述の熱処理の部分で述べたように高分子量ポリオレフィンと適度な親和性を持ち、かつ延伸処理温度でポリオレフィン処理前フィルムを溶解しない第一の液体との接触下で行っても良い。

【0068】延伸の方法は、横方向の幅の収縮(幅落ち)を最小限に抑えた一軸延伸、もしくは、テンタークリップで横方向の収縮を妨げた一軸延伸や、通常の二軸延伸試験機で行われる全テンタークリップ方式による逐次もしくは同時二軸延伸、さらには、一段目を一對のロールで延伸し、次いでテンタークリップで横方向に延伸

する連続逐次二軸延伸、または連続テンタークリップ方式の連続同時二軸延伸が適用できる。

【0069】〈貫通孔の穿孔〉微細な孔を持つ多孔フィルムに大孔径の貫通孔を穿孔する方法としては、従来既知の方法が使用できる。例えば、針等によるパンチング穿孔、熱針穿孔、炭酸ガスレーザーやエキシマレーザー等のレーザーを利用して穿孔するレーザー穿孔、微細加熱素子による穿孔、高圧放電による穿孔等が利用でき、これらの方法を単独または組み合わせて行うことができる。これらの穿孔方法の詳細は、例えば、特開昭62-148246号公報、特開昭63-33272号公報、特開平4-209636号公報、特公平6-61858号公報、特開平6-170959号公報等に開示されている。

【0070】穿孔孔径は、表面孔径で10ないし200 μm の範囲であることが好ましい。孔径が大きくなりすぎると、欠陥として力学強度の低下が大きくなる可能性があり、また、セパレータとして利用する場合には、電極間の接触により短絡が起こる可能性が高くなる。また、貫通孔壁面以外を親水化処理して、気体バブルを含む液体のろ過材として使用する場合には、バブルとともに濾過する懸濁物等を含む濾過液滴が貫通孔を透過しやすくなる恐れもある。

【0071】穿孔数は、穿孔する孔径や用途に応じて適宜選択されるが、通常上記孔径の範囲では、フィルターやセパレータとして使用することを考慮すると、最低0.01個/ cm^2 以上の孔を穿孔することが望ましい。穿孔する位置は、特に限定しないが、一カ所に貫通孔を密集して穿孔すると、引張強度や突刺強度等の力学特性に悪影響をおよぼすため好ましくない。好適には、等間隔の格子の交点上に、規則正しく貫通孔を形成することが望ましい。

【0072】〈親水化方法〉親水化処理方法としては、従来既知の方法が使用できる。例えば、親水性物質の被覆処理、親水性基の付加反応、プラズマ処理、コロナ処理、フッ素ガス等によるガス処理、硫酸、発煙硫酸等によるスルホン化処理等が利用でき、これら処理を単独または組み合わせて行うことができる。親水化処理を行う時期は、貫通孔の穿孔前でも良いし、穿孔後でも良い。親水化処理を行った後に、穿孔を行うと、貫通孔の壁面には疎水性の部分が見れるため、例えば水系電解液用セパレータ用途などでは、大孔径部の絶縁性が増し、短絡の防止効果があるため有用である。

【0073】〈得られたフィルムの特徴〉穿孔処理後に得られるポリオレフィン多孔フィルムの特徴を以下に示す。フィルム厚さは、10ないし120 μm である。好ましくは20ないし100 μm 、より好ましくは30ないし80 μm である。空孔率は、40%ないし90%、好ましくは50%ないし90%、より好ましくは50%ないし80%である。

【0074】引張強度は、10kg/5cm以上、好ましくは12kg/5cm以上、より好ましくは14kg/5cm以上である。突刺強度は、特に限定されないが、穿孔部以外の場所においては200g以上であり、穿孔部では100g以上、好ましくは150g以上、より好ましくは200g以上であることが望ましい。

【0075】バブルポイントは、2.0kg/ cm^2 以下、好ましくは1.0kg/ cm^2 以下、より好ましくは0.8kg/ cm^2 以下、さらに好ましくは0.5kg/ cm^2 以下である。透気度は、600秒/100cc以下、好ましくは500秒/100cc以下、より好ましくは400秒/100cc以下、さらに好ましくは300秒/100cc以下であることが望ましい。

【0076】穿孔部の孔以外の極大細孔径は、10 μm 以下、好ましくは5 μm 以下、さらに好ましくは1 μm 以下であることが望ましい。10 μm をこえると流動パラフィン保液率が低下するおそれがあるので好ましくない。穿孔部の貫通孔の表面孔径は、10ないし200 μm 、好ましくは10ないし160 μm 、より好ましくは10ないし130 μm 、さらに好ましくは10ないし100 μm であることが望ましい。流動パラフィン保液率は、40%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは50ないし90%以上である。

【0077】次に、親水化処理後に得られるアルカリ二次電池用セパレータフィルム等に有用な親水性ポリオレフィン多孔フィルムの特徴を示す。フィルム厚さは、10ないし120 μm である。好ましくは20ないし100 μm 、より好ましくは30ないし80 μm である。空孔率は、40%ないし90%、好ましくは50%ないし90%、より好ましくは50%ないし80%である。

【0078】引張強度は、10kg/5cm以上、好ましくは12kg/5cm以上、より好ましくは14kg/5cm以上である。突刺強度は、特に限定されないが、穿孔部以外の場所においては200g以上であり、穿孔部では100g以上、好ましくは150g以上、より好ましくは200g以上であることが望ましい。

【0079】バブルポイントは、0.01ないし2.0kg/ cm^2 、好ましくは0.01ないし1.0kg/ cm^2 、より好ましくは0.03ないし0.8kg/ cm^2 、さらに好ましくは0.03ないし0.5kg/ cm^2 である。バブルポイントが小さすぎると最大孔径が大きくなり、電極間が短絡する危険性がある。透気度は、600秒/100cc以下、好ましくは500秒/100cc以下、より好ましくは400秒/100cc以下、さらに好ましくは300秒/100cc以下であることが望ましい。

【0080】穿孔部の孔以外の極大細孔径は、10 μm 以下、好ましくは5 μm 以下、さらに好ましくは1 μm 以下であることが望ましい。10 μm をこえると流動パラフィン保液率が低下するおそれがあるので好ましくない

い。穿孔部の貫通孔の表面孔径は、10ないし200 μ m、好ましくは10ないし160 μ m、より好ましくは10ないし130 μ m、さらに好ましくは10ないし100 μ mであることが望ましい。電解液保液率は、200%以上、好ましくは250%以上、より好ましくは300%以上、特に好ましくは400%以上である。

【0081】本発明における前記特性は、下記の方法によって測定されたものである。

【0082】〈極限粘度〉本明細書中での極限粘度は、デカリン溶媒にて135℃で測定する値である。測定方法はASTM D4020に基づいて行う。

【0083】〈膜厚〉東洋精機製デジシックネステスターにて測定した。

【0084】〈空孔率〉試料フィルム重量を測定し、密度を0.95g/cm³として、緻密フィルムとしての厚みを計算で求め、上述の膜厚測定機による値との関係で求めた。

$$\text{空孔率 (容積\%)} = \frac{T_0 - T_s}{T_0} \times 100$$

ここで、T_sは膜厚測定機で求めた実際のフィルム厚み、そして、T₀は重量から計算で求めた空孔率0%としてのフィルム厚みである。

【0085】〈引張強度〉オリエンテック社製引張試験機テンシロン（型式RTM100型）で室温（23℃）で行った。ASTM D882の方法A（試料幅15mm）により測定し、算出した。

【0086】〈突刺強度〉オリエンテック社製テンシロ*

ン引張試験機（型式RTM100型）を用い、23℃にて、クロスヘッドスピード50mm/minで測定した。突き刺し用の刃は、オルファ製パネルカッターS型替刃5mm幅（品番XB105-5）を使用した。また測定は、フィルムを直径20mmφの円形固定枠に固定して行った。

【0087】〈透気度〉透気度は、ASTM D726に準じ、フィルムを標準ガーレーデンソメーター（Gurley Densometer：東洋精機製作所製B型ガーレーデンソメーター）によりガーレー秒を測定した。

【0088】〈極大細孔径〉極大細孔径は、湯浅アイオニクス社製水銀ボロシメータ（型式オートスキャン33）で測定した細孔径の極大値を使用した。

【0089】〈バブルポイント〉バブルポイントは、ASTM F316-70に準じて測定した。測定は、界面活性剤の1wt%水溶液に30分浸漬後その水溶液をそのまま用いておこなった。界面活性剤としては、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル（花王製；エマルゲン709）を使用した。

【0090】〈流動パラフィン保液率〉10×10cmの大きさの試験片を3枚採取し、水分平衡に至らせた状態の重量Wを測定した。次に、流動パラフィン（Witco社製；グレードCarnation（11-14cSt/40℃））中に試験片を1時間浸漬した後、液中から引き上げてフィルム角部の一点からつるし、10分後の試験片の重量W₁を測定し、下式より算出した。

$$\text{流動パラフィン保液率(\%)} = \frac{W_1 - W}{W_1} \times 100$$

を観察した。

【0094】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0095】〈実施例1〉超高分子量ポリエチレン（極限粘度 $[\eta] = 16 \text{ dl/g}$ ）とパラフィンワックス

（融点=69℃、分子量460）とを用いて以下のように多孔フィルムを作成した。高分子量ポリエチレンの粉末（20wt%）とパラフィンワックスの粉末（80wt%）とプロセス安定剤として、高分子量ポリエチレンに対して0.5wt%の3,5-ジ-ターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエンを均一に混合し、この粉末状混合物を二軸スクリュータイプの熔融混練機ラボグラストミル（東洋精機製作所製；型式20R200型）で均一な熔融混合物とした。

【0096】この時の条件は熔融混練温度190℃でスクリュ-回転数は50回転/分、混練時間は10分であった。この熔融混合物を熔融状態で取り出し、一對のプ

【0091】〈貫通孔の表面孔径〉走査型電子顕微鏡（日立製S-800）を使用し、表裏面を撮影した写真より、各面の孔の長径と短径の平均値を測定し、両面の平均値を貫通孔の表面孔径とした。

【0092】〈電解液保液率〉10×10cmの大きさの試験片を3枚採取し、水分平衡に至らせた状態の重量Wを測定した。次に、比重1.3のKOH水溶液中に試験片を1時間浸漬した後、液中から引き上げてフィルム角部の一点からつるし、10分後の試験片の重量W₂を測定し、下式より算出した。

$$\text{電解液保液率(\%)} = \frac{W_2}{W} \times 100$$

【0093】〈親水性・疎水性評価法〉走査型電子顕微鏡（日立製S-800）に付属するXMA（keveXデルタIV）において、多孔フィルムの貫通孔穿孔部の壁面における炭素のカウント数と硫黄のカウント数を測定した。さらにフィルムを蒸留水中に1時間浸漬後、水中より引き出して光学顕微鏡で貫通孔部における水の有無

レス板の間にいれて、金枠で厚みを調整し、それを直ちに、熱板を190℃の温度に設定した熱プレス成形機に挟むことにより、シート状に加工した。5分間熱プレス成形機で圧縮した後、プレス板に挟み込んだ熔融混合物を20℃に調整した冷却プレス成形機に挟み圧縮し、冷却固化させて、厚さ約1mmの原反シートを作成した。

【0097】について、得られた原反シートを収縮を防ぐために一対の金枠で挟み固定した。そして、80℃に加温したn-デカン浴に30分間放置した。この際、抽出除去を容易にするため、n-デカンは攪拌された。その後、ヘキサン中に1時間浸漬し、室温(23℃)下空気*

*中で自然乾燥した。得られた原反シートを示差走査型熱量計(DSC)により測定したところ、69℃のパラフィンワックスの融点は認められなかった。

【0098】について、可塑剤を抽出除去した原反シートを用いて、同時二軸延伸を行った。二軸延伸機はテンター方式の東洋精機製作所製二軸延伸機ヘビー型を用いて行った。延伸温度は120℃、延伸速度は1.5m/min、延伸倍率は5×5倍で行った。作成した多孔フィルムの物性を表1に示す。

【0099】

表1

試料 番号	膜 厚 μm	空孔率 %	引張強度 kg/5cm	突刺強度 g	透気度 秒/ 100ml	極 大 細孔径 μm	バブルポ イント kg/cm ²
1	18	58	12.8	210	197	0.57	>6.0

【0100】次に、つむぎくけ針(JIS S300 20※穿孔した。格子は直交格子とした。穿孔処理後のフィルム物性を表2に示す。

【0101】

表2-1

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	穿孔 した 格子 間隔 cm	穿孔し た貫通 孔の表 面孔径 μm	膜厚 μm	空孔率 %	引 張 強 度 kg/5cm
1	1	0.5	100	19	59	11.0
1	2	1.0	90	18	58	10.9
1	3	1.5	100	19	58	10.8
1	4	2.0	90	18	58	11.3
1	5	5.0	90	18	59	12.2

表2-2

穿孔前 多孔フ ィルム	実験 番号	透気度	バブルポ イント	流動パラフ ィン保液率
試料 番号		秒/100ml	kg/cm ²	%
1	1	7 (21)	<0.1	81
1	2	21 (7)	<0.1	82
1	3	35 (4)	<0.1	83
1	4	52 (2)	<0.1	83
1	5	62 (1)	0.5	85

() 内は測定試料内穿孔数

【0102】〈実施例2〉超高分子量ポリエチレンを30wt%、パラフィンワックスを70wt%にした以外は、実施例1と同様の方法により、厚さ約1mmの原反シートを作成した。ついで、このパラフィンワックスを含む原反シートを用いて、同時二軸延伸を行った。二軸延伸機はテンター方式の東洋精機製作所製二軸延伸機ヘビー型を用いて行った。延伸温度は120℃、延伸速度は1.5m/min、延伸倍率は6×6倍で行った。つ*

*いで、得られたパラフィンワックスを含む延伸フィルムの収縮を防ぐために一對の金枠で挟み固定した。そして、室温のヘキサン中に2時間浸漬し、室温(23℃)下空气中で自然乾燥した。得られた多孔フィルムを示差走査型熱量計(DSC)により測定したところ、69℃のパラフィンワックスの融点は認められなかった。

【0103】作成した多孔フィルムの物性を表3に示す。

表3

試料 番号	膜 厚 μm	空孔率 %	引張強度 kg/5cm	突刺強度 g	透気度 秒/ 100ml	極 大 細孔径 μm	バブルポ イント kg/cm ²
2	25	54	11.9	210	610	0.08	>6.0

【0104】次に、KrFエキシマレーザー(日本電池製EXL-300L)及び透光部50μmφのマスクを使用し、多孔フィルムに穿孔処理を施した。穿孔位置は、下表の各格子間隔で行い、格子交点に穿孔した。格

子は直交格子とした。穿孔処理後のフィルム物性を表4に示す。

【0105】

表4-1

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	穿孔 した 格子 間隔 cm	穿孔し た貫通 孔の表 面孔径 μm	膜厚 μm	空孔率 %	引 張 強 度 kg/5cm
2	6	2.0	22	25	55	11.3
2	7	3.0	23	25	54	10.4
2	8	5.0	20	25	54	10.8

表4-2

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	透気度 秒/100ml	バブルポ イント kg/cm ²	流動バラフ ィン保液率 %
2	6	106 (2)	0.1	74
2	7	338 (1)	0.4	74
2	8	353 (1)	0.5	75

() 内は測定試料内穿孔数

【0106】〈実施例3〉

* インフレーションフィルム成形装置を用いて高分子量ポ

〈処理前フィルムの調製〉表5の仕様により図1に示す*

リエチレンインフレーションフィルムを成形した。

表5

仕様項目	仕様
スクリー外径	60mm ϕ
スクリー有効長さ (L' / D')	34
フライトピッチ	36mm
スクリー圧縮比	1.8
チューブダイ長さ (L)	830mm
チューブダイ長さ (L/D)	25
ダイ出口アウターダイ内径	36mm ϕ
ダイ出口マンドレル外径	30mm ϕ
S1/S2	1.40
S2/S3	1.57
スクリー内気体流路	7mm ϕ

【0107】ここで、S1は、チューブダイ入口部4の樹脂流路の断面積、S2は、チューブダイ中間部5の樹脂流路の断面積、S3は、チューブダイ出口部6での樹脂流路の断面積である。超高分子量ポリエチレン（極限粘度 $[\eta] = 16.5 \text{ dl/g}$ 、嵩密度 $= 0.45 \text{ g/cm}^3$ ）の粉末を用い、押出機1、ダイ中央部2及びダイ出口部3の設定温度をそれぞれ280℃、180℃、150℃として、押出量を約3kg/hrに設定し、スクリーに内在する気体流路を通して、圧縮空気を吹き込み、膨らんだチューブフィルムの直径に適合する口径

cm³) の粉末を用い、押出機1、ダイ中央部2及びダイ出口部3の設定温度をそれぞれ280℃、180℃、150℃として、押出量を約3kg/hrに設定し、スクリーに内在する気体流路を通して、圧縮空気を吹き込み、膨らんだチューブフィルムの直径に適合する口径

の冷却リング7の内径に接触させて冷却固化し、同時に安定板8に沿って折り畳み、ピンチロール9で所望の速度で引き取ることにより、ポリエチレンインフレーションフィルムを成形した。冷却リングは、膨比の大きさに*

* 応じて適宜適当な内径のものに変更した。成形条件と得られたフィルムの特性を表6に示す。

【0108】

表6

処理前フィルム No.		1
成 形 条 件	ドラフト比	12.8
	膨 比	9
フ ィ ル ム 特 性	フィルム厚さ (μm)	30.0
	引張強度 (GPa)	
	MD	0.23
	TD	0.25
	極限粘度 [η] (dl/g)	8.3
	配向係数	
f a		0.38
f c		-0.04
透気度 (秒/100cc)		>10000

【0109】〈多孔化〉上記処理前フィルム1を用いて、実施例2と同様に処理前フィルムの四方を金枠で挟んで固定し、この状態で、129.3℃に加熱したWitco社製のパラフィンオイル（粘度指数：cSt/40℃=11-14、商品名：カーネーション）を満たした槽に投入し、2分間浸漬した。

〈第二の液体浸漬と乾燥〉熱処理槽から取り出した金枠※

※に固定したフィルムをその状態で、30℃の1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパンで満たした槽中に投入し、5分間浸漬した。これを取り出して室温（23℃）で風乾した。その後、フィルムを金枠からはずし、測定用試料とした。

【0110】得られた多孔フィルムのフィルム特性を表7に示した。

表7

試料 番号	膜 厚 μm	空孔率 %	引張強度 kg/5cm	突刺強度 g	透気度 秒/ 100ml	極 大 細孔径 μm	バブルポ イント kg/cm ²
3	68	56	21.0	260	620	0.20	>6.0

【0111】次に、150℃に加熱したつむぎくけ針（JIS S3008）を使用し、多孔フィルムに穿孔処理を施した。穿孔位置は、下表の各格子間隔で行い、

格子交点に穿孔した。格子は直交格子とした。穿孔処理後のフィルム物性を表8に示す。

【0112】

表8-1

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	穿孔 した 格子 間隔 cm	穿孔し た貫通 孔の表 面孔径 μm	膜厚 μm	空孔率 %	引 張 強 度 kg/5cm
3	9	1.0	150	69	58	19.6
3	10	1.5	160	68	57	20.5
3	11	2.0	160	66	57	20.5
3	12	3.0	160	67	56	20.8

表8-2

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	透気度 秒/100ml	バブルポ イント kg/cm ²	流動バラフ ィン保液率 %
3	9	82 (8)	<0.1	76
3	10	93 (4)	<0.1	77
3	11	105 (2)	<0.1	77
3	12	160 (1)	<0.1	78

() 内は測定試料内穿孔数

【0113】〈実施例4〉実施例3と同様の方法を用 30 い、表9の条件で処理前フィルム2を作成した。

表9

処理前フィルム No.		2
成形条件	ドラフト比 膨 比	8.7 8
フィルム特性	フィルム厚さ (μm)	45.2
	引張強度 (GPa)	
	MD	0.18
	TD	0.24
	極限粘度 [η] (dl/g)	8.2
	配向係数	
	f a f c	0.31 -0.01
	透気度 (秒/100cc)	>10000

【0114】上記処理前フィルム2を用いて、実施例2と同様に処理前フィルム12の四方を金枠で固定し、この状態で、128.5℃に加熱した実施例3で用いたパラフィンオイルを満たした槽に投入し、2分間浸漬した。熱処理槽から取り出した金枠に固定したフィルムをその状態で、30℃の1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパンで満たした槽中に投入し、5分間浸漬した。これを取り出して室温(23℃)で風乾した。その後、フィルムを金枠からはずし、測定*30

*用試料とした。

【0115】次に、熱処理によって得られた多孔フィルムを用いて延伸を行った。延伸はテンタークリップ方式の東洋精機製二軸延伸機を使用し、1.5m/minの延伸速度で空気中で行った。また延伸方法は固定軸一軸延伸で行った。延伸温度は120℃、延伸倍率は2倍とした。

【0116】得られた多孔フィルムのフィルム物性を表10に示す。

表10

試料番号	膜厚 μm	空孔率 %	引張強度 kg/5cm	突刺強度 g	透気度 秒/ 100ml	極大 細孔径 μm	パブルポイント kg/cm ²
4	89	70	18.2	310	130	0.93	3.0

【0117】次に、つむぎくけ針(JIS S3008)を使用し、多孔フィルムに機械的に穿孔処理を施した。穿孔位置は、下表の各格子間隔で行い、格子交点に

穿孔した。格子は直交格子とした。穿孔処理後のフィルム物性を表11に示す。

【0118】

表11-1

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	穿孔 した 格子 間隔 cm	穿孔し た貫通 孔の表 面孔径 μm	膜厚 μm	空孔率 %	引 張 強 度 kg/5cm
4	13	0.5	190	90	71	16.0
4	14	1.0	180	89	71	16.1
4	15	1.5	200	90	70	17.2
4	16	2.0	190	90	70	17.6
4	17	3.0	180	89	70	18.1

表11-2

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	透気度 秒/100ml	バブルポ イント kg/cm ²	流動バラフ ィン保液率 %
4	13	9 (28)	<0.1	71
4	14	24 (7)	<0.1	73
4	15	34 (4)	<0.1	76
4	16	67 (2)	<0.1	76
4	17	71 (1)	0.4	78

【0119】実施例5

実験番号9および14のフィルムを使用し、親水化処理を行った。親水化は以下の方法で行った。まず、界面活性剤の1wt%水溶液中に10分間浸漬し、自然乾燥後、発煙硫酸中に10分間浸漬し、氷水中で水洗後、自然乾燥した。界面活性剤としては、ポリオキシエチレン

() 内は測定試料内穿孔数
高級アルコールエーテル(花王製;エマルゲン709)を使用した。また発煙硫酸としては、25%発煙硫酸を使用した。表12に親水化処理後の多孔フィルムの物性を示す。親水性評価の結果、多孔フィルム表面の硫黄のカウンタ数は、炭素100に対し、95であった。

【0120】

表12-1

親水化処理前多孔フィルム	実験番号	親水化処理後の貫通孔の表面孔径	膜厚	空孔率	引張強度
実験番号		μm	μm	%	kg/5cm
9	18	140	52	—	19.5
14	19	170	90	—	16.0

表12-2

親水化処理前多孔フィルム	実験番号	透気度	バブルポイント	電解液保液率
実験番号		秒/100ml	kg/cm ²	%
9	18	95 (8)	0.08	280
14	19	35 (7)	0.05	420

() 内は測定試料内穿孔数

【0121】実施例6

試料番号3のフィルムを、25%発煙硫酸中に10分間浸漬後、水洗することにより、親水化処理を行った。親水化処理後のフィルム物性を表13に示す。多孔フィルム表面の硫黄のカウント数は、炭素100に対し、97であった。続いて、つむぎくけ針(JIS S3008)を使用し、多孔フィルムに機械的に穿孔処理を施し*30

*た。穿孔位置は、下表の各格子間隔で行い、格子交点に穿孔した。格子は直交格子とした。穿孔処理後のフィルム物性を表14に示す。穿孔した貫通孔の壁面における硫黄のカウント数は、炭素のカウント数100に対し、10であった。また、光学顕微鏡で観察した結果、貫通孔中には水は観察されなかった。

【0122】

表13

試料番号	膜厚 μm	空孔率 %	引張強度 kg/5cm	突刺強度 g	透気度 秒/100ml	極大細孔径 μm	バブルポイント kg/cm ²
5	52	—	20.0	260	700	0.15	>6.0

【0123】

表14-1

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	穿孔 した 格子 間隔 cm	穿孔し た貫通 孔の表 面孔径 μm	膜厚 μm	空孔率 %	引 張 強 度 kg/5cm
5	20	1.0	160	52	—	19.3

表14-2

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	透気度 秒/100ml	バブルポ イント kg/cm^2	電解液 保液率 %
5	20	83 (8)	0.06	260

() 内は測定試料内穿孔数

【0124】

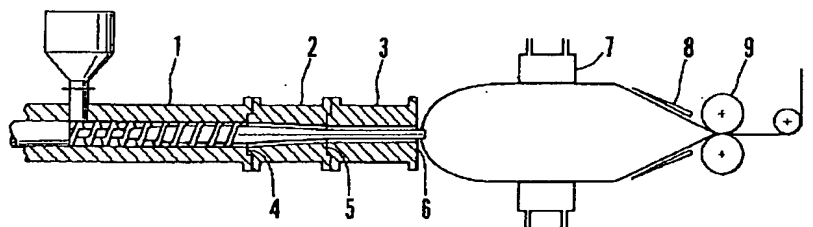
【発明の効果】本発明によれば、この多孔フィルムは、低バブルポイントと高保液率を両立させた多孔性の高強度フィルムが提供される。この多孔フィルムは、上記特性を備えていることにより、とくに、アルカリ二次電池用セパレーターフィルムに応用した際、絶縁性に優れ、急速充電に耐え得る電池セパレーターとなる。したがって、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池のほか*

* 鉛蓄電池用のセパレーターとして用いられる。そのほか、通気性を利用した包装フィルム、酸素吸収剤等の包装材料、分離膜、各種フィルター等のろ過材、フィルターの担持体等に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多孔フィルムを製造するための成形装置の一例を示す正面断面図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
H01M 2/16
// B29K 23:00
105:04

識別記号

F I
H01M 2/16

P

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-330521

(43)Date of publication of application : 15.12.1998

(51)Int.Cl.

C08J 9/00
B29C 55/12
B29C 55/28
C08J 7/00
C08J 7/04
H01M 2/16
// B29K 23:00
B29K105:04

(21)Application number : 09-143752

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 02.06.1997

(72)Inventor : HASHIMOTO AKINAO

YAGI KAZUO

MANTOKU HITOSHI

(54) POROUS POLYOLEFIN FILM AND ITS APPLICATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-strength porous film which can have both low bubble point and high liquid retentivity by forming one having a liquid paraffin retentivity above a specified value and a bubble point below a specified value and obtain a hydrophilic porous film by imparting hydrophilicity to this porous film.

SOLUTION: The liquid paraffin retentivity is at least 40%, and the bubble point is at most 2.0 kg/cm². The polyolefin is obtained by polymerizing at least one of ethylene, propylene and 4-8C α -olefins through, e.g. slurry polymerization. It preferably comprises a copolymer of a combination of ethylene and a small amount of propylene or at least one of 4-8C α -olefins. The porous polyolefin film has a thickness of 10-120 μ m, a porosity of 40-90% and a tensile strength of at least 10 kg/5 cm, and it is obtained by boring at least 0.01/cm² through holes of a surface hole diameter of 10-200 μ m in a feedstock porous film having a maximum pore diameter measured with mercury porosimeter of at most 10 μ m and a piercing strength of at least 200 g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

*Separator
but no battery
particular*

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] For a liquid paraffin electrolyte holding rate, at 40% or more, bubble points are 2.0 kg/cm². Polyolefine porosity film which is the following.

[Claim 2] The polyolefine porosity film according to claim 1 whose aforementioned polyolefine porosity film is what has the following physical properties.

(1) Thickness 10 or 120 micrometer;

(2) Void content 40 or 90%;

(3) Tensile strength 10kg / more than 5cm;

[Claim 3] They are the surface aperture 10 or a 200-micrometer breakthrough 0.01 pieces/cm to the polyolefine porosity film original fabric whose **** intensity the maximum pore size by which the aforementioned polyolefine porosity film is measured by the mercury porosimeter is 10 micrometers or less, and is 200g or more 2 Polyolefine porosity film according to claim 1 or 2 which is what punches above and is obtained.

[Claim 4] They are independent or the polyolefine porosity film according to claim 3 combined and punched about the method chosen from the group which the aforementioned breakthrough becomes from punching punching, **** punching, laser punching, punching by the detailed heating element, and punching by high-pressure electric discharge.

[Claim 5] (1) thickness which processes a claim 1 or the polyolefine porosity film of any 1 publication of 4 hydrophilicity-ization, and is obtained 10 or 120 micrometer;

(2) Electrolytic-solution electrolyte holding rate More than 200%;

(3) Tensile strength 10kg / more than 5cm;

(4) Bubble point 0.01 or 2.0 kg/cm² ; .

It comes out and is a certain hydrophilic polyolefine porosity film.

[Claim 6] They are the surface aperture 10 after hydrophilicity--ization-processing the polyolefine porosity film original fabric whose **** intensity the maximum pore size measured by the mercury porosimeter is 10 micrometers or less, and is 200g or more, or a 200-micrometer breakthrough 0.01 pieces/cm² (1) thickness which punches above and is obtained 10 or 120 micrometer;

(2) Electrolytic-solution electrolyte holding rate More than 200%;

(3) Tensile strength 10kg / more than 5cm;

(4) Bubble point 0.01 or 2.0 kg/cm² ; .

It comes out and is a certain hydrophilic polyolefine porosity film.

[Claim 7] They are independent or the hydrophilic polyolefine porosity film according to claim 5 or 6 performed by combining about the method chosen from the group which the aforementioned hydrophilicity-ized processing becomes from covering processing of the hydrophilic matter, the addition reaction of a hydrophilic radical, plasma treatment, a corona treatment, fluorine gassing, and sulfonation processing.

[Claim 8] The separator film for alkali rechargeable batteries which consists of a claim 5 or a hydrophilic polyolefine porosity film of any 1 publication of 7.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a porous film compatible in a low bubble point and a high electrolyte holding rate, and its suitable use in more detail about the polyolefine porosity film suitable for the filter medium or the battery-separator use.

[0002]

[Description of the Prior Art] As the manufacture method of the porous film which has the micropore of micron order from submicron one with high intensity, many are already proposed that JP,6-53826,B, JP,6-2841,B, or JP,7-17782,B sees, for example. In order to obtain a fine porosity film, after each of these methods adds the plasticizer which changes from low molecular weight compounds, such as fatty-acid hydrocarbon derivatives, such as hydrocarbon system solvents, such as Deccan, a dodecane, a decalin, paraffin oil, and mineral oil, a fatty acid, fatty acid ester, and fatty alcohol, a paraffin series wax or a dioctyl phthalate, and dibutyl sebacate, to the amount polyolefine of macromolecules and fabricates a film, they obtains a fine porosity film by removing this low molecular weight compound from a film.

[0003] Moreover, the method proposed by JP,6-53826,B and JP,6-2841,B is extending the film obtained while removing the low molecular weight compound from the film, in order to obtain the fine porosity film of high intensity. Moreover, intensity is already indicated by the ***** No. 500385 [62 to] official report etc., for example as a manufacturing method of the porous film which has fine porosity although it is low.

[0004] The porous film with these detailed holes is very rich in solution retention, and if a void content is high, it has a remarkable high electrolyte holding rate. However, even when the maximum aperture has a large pore size distribution, about 10 micrometers or less, it is usually about 5 micrometers or less, and a bubble point is very high compared with a porous material which has diameters of an osculum, such as a nonwoven fabric.

[0005] The attempt which enlarges the aperture of a porous film with these detailed holes, and makes a bubble point low is also performed. However, since an electrolyte holding rate falls as an aperture is enlarged, now, the porous film compatible on the level with which can be satisfied of a low bubble point and a high electrolyte holding rate is not obtained. Moreover, in case a mechanical property deteriorated and a film was built into a product as a material in order that the intensity of the fibril which is a composition unit may fall and go as an aperture is enlarged, possibility of producing poor generating etc. was high.

[0006] For example, in the case where the porous film which has the above-mentioned micropore in the nickel hydrogen rechargeable battery which is one of the alkali rechargeable batteries is used, since the electrolyte holding rate of the electrolytic solution is high, it has good influence on cell capacity etc. However, at the time of the boosting charge of a cell, since oxygen gas occurred from a positive electrode, when the bubble point of separator was high, there was risk of cell internal pressure increasing and a cell exploding.

[0007] As described above, the porous film or separator film which have sufficient intensity with a low bubble point and coexistence of a high electrolyte holding rate at the time of the product structure are not known until now.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] then, the hole of a porosity film in order that this invention persons may reconcile a low bubble point and a high electrolyte holding rate -- in order to cut down the on-the-strength fall which takes place by diameter[of an osculum]-izing the whole, by punching the breakthrough of a small number of diameter of an osculum at the porous film which consists of a detailed hole, the knowledge that the above-mentioned technical problem was solvable was found out, and this invention was completed

[0009] That is, with the conventional porous film, the purpose of this invention is compatible in the impossible low bubble point and a high electrolyte holding rate, and is to offer a porous film [high intensity moreover]. Moreover, other purposes of this invention are to be the high intensity obtained by hydrophilicity--ization-processing the above-mentioned porous film, and offer a solution retention and hydrophilic porous film useful on the separator film for alkali rechargeable batteries which is excellent in a bubble point. Furthermore, for other purposes of this invention, the wall

surface in the breakthrough of the diameter of an osculum is [0010] in offering a hydrophilic porous film useful on the separator film for alkali rechargeable batteries with which it excels in near and insulation hydrophobic by punching the breakthrough of the diameter of an osculum for the porous film which consists of a detailed hole after hydrophilicity-izing.

[Means for Solving the Problem] this invention is proposed in order to attain the aforementioned purpose, and it provides the high intensity porosity film of a high electrolyte holding rate which consists of a micropore with the high intensity porosity film which realized the low bubble point by carrying out a small number of punching of the breakthrough of the diameter of an osculum from a micropore.

[0011] That is, according to this invention, for a liquid paraffin electrolyte holding rate, bubble points are 2.0 kg/cm² at 40% or more. The polyolefine porosity film which is the following is offered.

[0012] Moreover, according to this invention, the aforementioned polyolefine porosity film is (1) thickness. 10 or 120 micrometers;

(2) Void content 40 or 90%;

(3) Tensile strength 10kg / 5cm or more;

The above-mentioned polyolefine porosity film which is what has ***** is offered.

[0013] Moreover, they are the surface aperture 10 or a 200-micrometer breakthrough 0.01 pieces/cm to the polyolefine porosity film original fabric whose **** intensity according to this invention the maximum pore size by which the aforementioned polyolefine porosity film is measured by the mercury porosimeter is 10 micrometers or less, and is 200g or more 2 The above-mentioned polyolefine porosity film which is what punches above and is obtained is offered.

[0014] Moreover, according to this invention, independent or the above-mentioned polyolefine porosity film combined and punched is provided with the method chosen from the group which the aforementioned breakthrough becomes from punching punching, **** punching, laser punching, punching by the detailed heating element, and punching by high-pressure electric discharge.

[0015] Moreover, (1) thickness which according to this invention processes the above-mentioned polyolefine porosity film hydrophilicity-ization, and is obtained 10 or 120 micrometers;

(2) Electrolytic-solution electrolyte holding rate 200% or more;

(3) Tensile strength 10kg / 5cm or more;

(4) Bubble point 0.01 or 2.0 kg/cm² ;

It comes out and a certain hydrophilic polyolefine porosity film is offered.

[0016] Moreover, they are the surface aperture 10 after hydrophilicity--ization-processing the polyolefine porosity film original fabric whose **** intensity the maximum pore size measured by the mercury porosimeter is 10 micrometers or less, and is 200g or more according to this invention, or a 200-micrometer breakthrough 0.01 pieces/cm 2 (1) thickness which punches above and is obtained 10 or 120 micrometers;

(2) Electrolytic-solution electrolyte holding rate 200% or more;

(3) Tensile strength 10kg / 5cm or more;

(4) Bubble point 0.01 or 2.0 kg/cm² ;

It comes out and a certain hydrophilic polyolefine porosity film is offered.

[0017] Moreover, according to this invention, independent or the above-mentioned hydrophilic polyolefine porosity film performed by combining is provided with the method chosen from the group which the aforementioned hydrophilicity-ized processing becomes from covering processing of the hydrophilic matter, the addition reaction of a hydrophilic radical, plasma treatment, a corona treatment, fluorine gassing, and sulfonation processing.

[0018] Moreover, according to this invention, the separator film for alkali rechargeable batteries which consists of the above-mentioned hydrophilic polyolefine porosity film is offered.

[0019]

[Embodiments of the Invention] Below, about the polyolefine porosity film of this invention, the manufacture method is divided into the feature of the forming method of a raw material and a punching forward porosity film, punching of a breakthrough, and the film that was parent-hydration-processed and was obtained, and is explained.

[0020] <Raw material> To the polyolefine used for this invention, the polymerization of ethylene, a propylene and a carbon number 4, or the alpha olefin of 8 is carried out in independent or two combination or more by the slurry polymerization using the Ziegler type catalyst, and it is obtained with it. It is, and it carries out and a desirable polymer is a copolymer by two or more combination with independent ethylene, a small amount of propylene, carbon number 4, or alpha olefin of 8.

[0021] As for the amount of a comonomer, in the case of a polyethylene copolymer, less than [5 mol %] is desirable. Especially a desirable thing is the independent copolymer of ethylene in these. Although molecular weight is based also on the porous film fabricating method, it is 4 or 25 dl/g preferably, 5 or its 20 dl/g is desirable at limiting viscosity

[eta]; and 4 or more dl/g of especially 7 or 20 dl/g is desirable [molecular weight] at limiting viscosity [eta] in order to obtain the fine porosity film of high intensity especially. Some to which limiting viscosity [eta] exceeds 25 dl/g have the inclination for it to be inferior to a moldability also in which forming method, and, as for the thing of less than 4 dl/g, intensity tends to become [limiting viscosity [eta]] low.

[0022] The <forming method of a punching forward porosity film> Each method of creating the porous film by which the conventional proposal is made and which has a micropore as the forming method of the porous film before punching can use it. However, it is desirable suitably to select the following methods etc. from the homogeneity of an aperture or a viewpoint of dynamics intensity.

[0023] One of them is the method of using a plasticizer as a fluid improvement agent of a polyolefine, and porosity-izing by extension processing. By the boiling point's exceeding the melting point of a raw material polyolefine (A), and the boiling point's being +10 degrees C or more of melting points of a raw material polyolefine preferably, and the melting point's being a thing 110 degrees C or less, and carrying out melting kneading at the temperature of 120 degrees C or more, easily, the plasticizer (B) used as a fluid improvement agent dissolves with a raw material polyolefine (A), and builds uniform mixture. It divides roughly and such a plasticizer is following B1. And B-2 It is chosen out of two groups.

[0024] It is B1 first. As a group, it is the hydrocarbon system plasticizer of a with a molecular weight of 2000 or less room temperature solid-state, and molecular weight 400 or the paraffin series wax of 1000 is preferably mentioned from a viewpoint of dispersibility. As a paraffin series wax, specifically A docosane, a tricosane, Mixture, such as low-grade n-alkane which made the principal component 22 or more carbon numbers [, such as a tetracosane and a thoria contest tongue,] n-alkane or them, - low-pressure-processed-polyethylene wax while being the low-molecular-weight polymer obtained from petroleum by carrying out the polymerization of the so-called paraffin wax by which separation generation was carried out, ethylene and ethylene, and other alpha olefins, A high-pressure-produced-polyethylene wax, an ethylene copolymerization wax, or inside and a low pressure processed polyethylene, The oxidization wax or denaturation waxes of the wax in which molecular weight was reduced by heat degradation, and these waxes, such as an oxide or a denaturation object, are mentioned in polyethylene, such as a high pressure produced polyethylene.

[0025] Moreover, B-2 Especially as a group, the aliphatic compound which has a hydroxyl group by 15 or more carbon numbers is desirable. As the example, cetyl alcohol, heptadecyl alcohol, Alcohols, such as a stearyl alcohol, a ceryl alcohol, and a behenyl alcohol; The dioctyl ether, Ether, such as the JIDESHIRU ether and a didodecyl ether; A methyl tetradecyl ketone, Ketones, such as a didodecyl ketone, n-propyl hexadecyl ketone, and a dioctadecyl ketone; A lauryl acid octyl, Alicyclic compounds, such as a hydrogenation object of the average molecular weight 500 which makes a principal component aliphatic compounds, such as ester, such as palmitic-acid ethyl, a butyl stearate, and a stearin acid octyl, and a dicyclopentadiene, about 2000 petroleum resin, or this petroleum resin, etc. are mentioned.

[0026] the raw material polyolefine (A) 15 which becomes manufacture of a porous film with the raw material of a porous film first -- or an original fabric sheet is obtained [carry out / cooling solidification / subsequently / blend uniformly 80 or 40 % of the weight preferably, carry out melting mixture, and / 20% of the weight, / a plasticizer (B) 85 or / 20 or 60 % of the weight, and] preferably 80% of the weight

[0027] Melting kneading with the aforementioned raw material polyolefine (A) and a plasticizer (B) is screw extruders, such as a 1 shaft extruder and a twin screw extruder, a kneader, a Banbury mixer, etc. after mixture in a Henschel mixer, V-blender, a ribbon blender, and a tumbler blender, and can usually be performed at the temperature of 300 degrees C or less beyond the melting point. Kneading below the melting point of a raw material polyolefine has the high viscosity of mixture, and it cannot mix it uniformly. Moreover, the heat deterioration of a raw material polyolefine happens in melting kneading at the temperature exceeding 300 degrees C, and it is not desirable. 180 or the range especially of desirable melting kneading temperature is 250 degrees C.

[0028] The fabrication to an original fabric sheet may usually have desirable extrusion molding by the extruder equipped with T-die, and although productivity is inferior, the method by compression molding is sufficient as it. You may perform melting kneading by the continuous magnetization method which extrudes an original fabric sheet from a die, carrying out beforehand in advance of fabrication of a sheet, and carrying out melting kneading by the screw extruder etc. Moreover, when based on compression molding, melting kneading is performed separately beforehand, and compression molding performs sheet-like grant [configuration]. Since the thickness of an original fabric sheet inserts and operates it by the chuck at the time of extension, it is desirable that it is in the range of 0.05mm or 5mm.

[0029] Next, the prepared original fabric sheet is extended. Although it is also possible to remove the plasticizer of the whole quantity substantially in advance of extension, in order that removal of a plasticizer (B) may acquire more uniform porous structure, extension is performed in the state where some plasticizers [at least] were made to remain in an original fabric sheet. The obtained sheet is 140 degrees C in 60 or temperature, and it is desirable that biaxial stretching is carried out to length and a longitudinal direction by simultaneous or serial. The minimum of extension temperature is 60 degrees C. By extending at the temperature within the limits of this, a film has uniform porous

structure.

[0030] It is difficult to discover the tensile strength which the draw magnification which can reach stopped at the low value, consequently was excellent in extension at the temperature of less than 60 degrees C. Moreover, extension stress is also large and disadvantageous on extension operation. Since extension stress cannot be easily applied to a polyolefine film when extension temperature exceeds 140 degrees C, it is difficult to make the outstanding tensile strength discover.

[0031] **** according [the method of carrying out biaxial stretching of the prepared original fabric sheet] to the tenter method or the serial biaxial-stretching method which is extended after extending to lengthwise with biaxial stretching or a roll, and is serially extended in a longitudinal direction by the tenter is mentioned. When draw magnification is up to lengthwise and 10 or more-time longitudinal directions, multi-stage extension is desirable.

[0032] At this time, extension temperature may raise temperature toward a latter extension process from the extension process of the preceding paragraph in the range which does not exceed 160 degrees C.

[0033] Usually, although there is also the method of extending when extending the extruded original fabric sheet, and the sheet of the melting state extruded from the die is cooled and it goes into extension temperature, once carrying out cooling solidification with the added plasticizer (B), sheet-like melting mixture is heated again and extended with some [at least] plasticizers (B) within the above-mentioned extension temperature.

[0034] Usually, although the heat carrier at the time of extension is air, if a plasticizer (B) is removed during extension, the boiling point will be comparatively high, and it will not dissolve with a polyolefine at extension temperature, but a plasticizer (B) and a solvent (C) which dissolves will be chosen.

[0035] Moreover, usually, lengthwise is [4 times or 20 times, and a longitudinal direction] 4 times or 20 times preferably 3 or more times 3 or more times, and the draw magnification at the time of carrying out biaxial stretching has 10 or more desirable times for a field scale factor.

[0036] Next, whole-quantity removal of the plasticizer (B) is substantially carried out from a film. Although especially the process of removal is not limited, from the original fabric sheet prepared as mentioned above In advance of extension, may remove the plasticizer (B) of the whole quantity substantially, in advance of extension, may carry out extraction removal, may extend some plasticizers (B) after that, and further Extraction removal of a part or all the plasticizers (B) may be carried out extending, and extraction removal of the plasticizer (B) which remains after extension may all be carried out.

[0037] Removal of a plasticizer (B) is the extension temperature in extension process, and is 60 degrees C or less in temperature at the other process, and removing is desirable.

[0038] As a solvent (C) which can carry out extraction removal of this plasticizer (B), it is B1. In the plasticizer of a group, a hydrocarbon system low-molecular-weight solvent like n-hexane, a cyclohexane, n-heptane, n-octane, n-Deccan, and n-dodecane is suitable. B-2 In the plasticizer of a group, such mixture, such as alcohols; aromatic hydrocarbons, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, and isopropyl alcohol, chloroform, an acetone, and a carbon tetrachloride, can be used.

[0039] Although an original fabric sheet is contracted when some plasticizers (B) are removed from an original fabric sheet and extraction removal processing is performed in the state of un-restraining (free end), if it is contraction to 30% in surface ratio, the extension property in the continuing biaxial-stretching process will not be spoiled. However, since there is a possibility of causing a clip mistake etc. in case an original fabric curves, a wrinkle may enter and a tenter is equipped with this, it is not desirable on operation. Therefore, as for extraction removal of the plasticizer from an original fabric sheet, it is desirable to perform ** in the state of a restraint (fixed end) on the other hand at least. In addition, some plasticizers at this time are plasticizers of a polyolefine and same weight which remain in an original fabric sheet at the maximum.

[0040] After extension, when extracting a plasticizer from a film, it is desirable like removal of the plasticizer (B) from an original fabric sheet to perform ** in the state of a restraint (fixed end) on the other hand at least. Whole-quantity removal of the plasticizer (B) is substantially carried out after the end of this process.

[0041] In addition, in addition to a plasticizer (B), in advance of fabrication of a punching forward porosity film, you may blend with a raw material polyolefine (A) various additives usually added and used for a polyolefine, such as a heat-resistant stabilizer, a weathering stabilizer, lubricant, an anti blocking agent, a slipping agent, a pigment, a color, and an inorganic bulking agent, in the range which does not spoil the purpose of this invention.

[0042] Another method is the method of heat-treating and porosity-izing a plane orientation non-infiltrative film without using a plasticizer. The non-infiltrative film which consists of a polyolefine is obtained by the tubular-blown-film fabricating method. A tubular blown film consists of a polyolefine substantially, and a lot of solvents and/or plasticizers are not added by the raw material polyolefine at the time of tubular-blown-film fabrication. Therefore, although the various additives added and used for usual polyolefines, such as a heat-resistant stabilizer, a weathering stabilizer, lubricant, an anti blocking agent, a slipping agent, a pigment, and a color, may be blended in the range which

does not spoil the purpose of this invention, the upper limit is 5 or less % of the weight still more preferably 10 or less % of the weight preferably in a total amount.

[0043] In a polyolefine, the thing of less than 5 dl/g can be fabricated by limiting viscosity [η] by the usual tubular-blown-film fabricating method. It is "extrusion molding and application of plastics" [: Seibundo Shinkosha issue written by Keiji Sawada (1966)] in detail about the method of fabricating a tubular blown film. Common practice which is performed with the polyethylene stated to piece [4th] chapter 2 or polypropylene is mentioned.

[0044] Since the film fabricated by the T-die film fabricating method compared with the tubular-blown-film fabricating method is uniaxial orientation when melting extension is carried out, although it must carry out plane orientation of the film by after treatment after fabrication, it can carry out plane orientation of the film by choosing a ** ratio suitably by the tubular-blown-film fabricating method at the time of film fabrication at the time of fabrication.

[0045] The desirable conditions for fabricating the film before porosity-ized processing are taking draft ratio and a large ** ratio. Draft ratio is a ratio of the taking over speed of the tube film which carried out cooling solidification with the exit velocity of the film resin in the lip outlet of an inflation film die, and a ** ratio is a ratio of the diameter of a tube film, and the average diameter of an inflation film die which carried out cooling solidification. Although draft ratio is suitably adjusted in the two or more ranges in the usual case, the desirable range is three or more and a ** ratio is suitably adjusted in 1.1 or the 20 times as many range as this.

[0046] In the case of the amount polyolefine of macromolecules of 5 or more dl/g and 25 dl/g or less, the film before porosity-ized processing can be obtained as follows by limiting viscosity [η]. After [which fuses the amount polyolefine of macromolecules by the screw extruder, and a mandrel subsequently rotates independently with rotation of a screw] ratio of length to diameter extrudes from the tube die of 5 at least, it is obtained by the inflation-molding method which a gas is blown into the interior of the tube-like film of a melting state, and the ** ratio 1.1 or 20 is expanded, cools, and is used as a film. Desirable draft ratio is five or more, and is eight or more especially preferably. Moreover, a desirable ** ratio is five or more, and is eight or more especially preferably.

[0047] Here, the length of the tube die with which L consists of a mandrel and an outer die, and D are the path clearance of a mandrel and an outer die, i.e., the thickness of a die lip. The mode about tubular-blown-film fabrication equipment is explained in full detail by JP,6-55433,B for which these people applied.

[0048] Also in which method, by limiting viscosity [η], the film before porosity-ized processing obtained is the thing of 4 or 25 dl/g, and is carrying out plane orientation, and degree of crystallinity is 60 or 70% of non-infiltrative film still more preferably 60% or more preferably. In the air permeability measurement examination which mentions a non-infiltrative film later, air permeability is a film (10000 seconds / 100 cc or more).

[0049] In the case of polyethylene, the degree of crystallinity of the film before processing called for from the crystal heat of fusion with a differential scan type thermal-analysis plan (DSC) is 60 or 70% still more preferably 60% or more preferably. Moreover, in the case of polyolefines other than polyethylene, the degree of crystallinity of the film before processing is 50% or more still more preferably 40% or more preferably.

[0050] In the case of polyethylene, with the film obtained by the above-mentioned tubular-blown-film fabricating method, 60%, in the case of other polyolefines, the film which is less than 40% of degree of crystallinity has a possibility that a desired void content cannot be attained, when it porosity-izes by this method. In this case, it is also a desirable mode to present a heat treatment process, using degree of crystallinity as 60% or more by performing preliminary heat treatment beforehand performed under gas (air) atmosphere.

[0051] As for the film before porosity-ized processing, it is desirable to carry out plane orientation. The plane orientation as used in the field of this invention points out that the crystal is carrying out orientation to two shafts. It is in the state where either a-axes other than the c axis corresponding to the direction of a chain and the b-axis exist mainly at right angles to a film plane among the unit crystals of a polyolefine within a film plane that the film is carrying out orientation to two shafts, and it says the state where c axis other than the shaft is mostly distributed in a film plane at non-orientation. In the case of polyethylene, the shaft which exists at right angles to a film plane is usually an a-axis, and, in the case of the other polyolefine, usually a b-axis.

[0052] This state can be checked as follows by observation by X diffraction equipment. A film namely, when the film is arranged in the direction of the equator from the direction, incidence of the X-ray is carried out and a diffraction pattern is observed, [and (END)] In the case of polyethylene, the orientation coefficient f_a (the case of other polyolefines f_b) is at least 0.2 or more, and the machine shaft orientations of a film are arranged so that it may become in the direction of the meridian. When incidence of the X-ray is carried out from through (THROUGH) and a diffraction pattern is observed, it is in the state where the orientation coefficient f_c is less than [more than -0.2 0.2]. How to ask for the orientation coefficients f_a , f_b , and f_c and the calculation method are as being indicated by the paragraph of the selection orientation of "the X diffraction (above) of a macromolecule" (LEROY E.ALEXANDER work, Ichiro Sakurada supervision of translation, Kagaku-Dojin).

[0053] Next, heat treatment for porosity-izing of the above-mentioned film before processing is performed. In the case

of polyethylene, usually, the conditions of heat treatment are conditions of the above for 1 minute at 100 or the temperature of 145 degrees C, and it is desirable that the degree of crystallinity after processing carries out on 10 or conditions which increase about 20% as compared with processing before. At this time, preferably, at least, on the other hand, the film before processing is Mukai, and is fixed in two directions which intersect perpendicularly so that contraction may be barred. The tolerance of desirable contraction in case contraction is obliged is less than 10% in length and the cross direction.

[0054] A film is porosity-ized on above-mentioned heat treatment conditions. When using the first specific liquid mentioned later, a porous film can be obtained by drying with a fixed state.

[0055] Although the atmosphere of heat treatment may be among air, it is desirable to carry out in the first liquid with a raw material polyolefine and moderate compatibility. When the film before processing of a polyolefine is fabricated and it is flooded with the first liquid at processing temperature, alternatively, it is made to dissolve, and melting or when it cools, it crystallizes [having a raw material polyolefine and moderate compatibility mainly permeates an amorphous portion, and] the part, without acting on the crystal portion of the film before processing, and can raise degree of crystallinity as a whole. Therefore, compatibility is remarkably excellent and the solvent which dissolves the crystal of a polyolefine in a heat treatment temperature region is eliminated.

[0056] In addition, it is that a liquid fully gets it used to a polyolefine film to have a polyolefine and compatibility, and can be put in another way as surface tension being small. And as the scale, it is the liquid of 80 or less degrees still more preferably 90 or less degrees preferably 100 or less degrees in a contact angle (in addition, surface tension can be measured by the conventional method using a commercial automatic contact angle meter).

[0057] moreover, the time of the liquid which does not dissolve the crystal of a polyolefine in a heat treatment temperature region being a differential scanning calorimeter (DSC) equipped with for example, the solution cell, and observing the melting point of a polyolefine by second run under existence of a liquid -- a polyolefine -- compared with the independent melting point, it is the liquid into which the melting point is not reduced by 20 degrees C or more. Since the compatibility over the polyolefine of a liquid changes also with processing temperature, by choosing the kind of processing temperature and liquid, it can acquire moderate compatibility and can raise the effect of porosity-izing to the maximum.

[0058] As such first liquid, ethanol, propanol, butyl alcohol, Low-grade fatty alcohol, such as amyl alcohol; An acetone, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone etc. is needed -- low-grade -- aliphatic -- a ketone; ethyl formate, butyl acetate, etc. are needed -- low-grade -- aliphatic -- an ester; carbon tetrachloride -- Halogenated hydrocarbons, such as a trichloroethylene, a par chloroethylene, and a chlorobenzene; A heptane, Nitrogen content organic compounds, such as hydrocarbon; pyridines, such as a cyclohexane, an octane, Deccan, and a dodecane, a formamide, and a dimethylformamide; they are the ether, such as a methyl ether, ethyl ether, a dioxane, and butyl cello SOROBU. moreover, glycols, such as monochrome ethylene glycol, a diethylene glycol, and a triethylene glycol, -- general -- warming -- the silicone oil used as a heat carrier is a desirable liquid

[0059] These liquids can also be used as two sorts or two sorts or more of mixture. Moreover, although the warm water and hot water which added the surfactant are also effective, benzene, a xylene, and a tetralin are not desirable in order to dissolve a polyolefine at heat treatment temperature.

[0060] The first suitable liquid to polyethylene and polypropylene is an octane, Deccan, a dodecane, paraffin oil, the liquid that makes melting paraffin wax and them a principal component, and a liquid of at least one or more kinds of these constituents.

[0061] Although heat treatment temperature is based also on the kind of polyolefine, or the kind of liquid, in the case of polyethylene, it does not usually have 100 degrees C and is 115 degrees C or 140 degrees C preferably 145 degrees C, for example. The processing temperature in the case of the polyolefine in other than polyethylene does not usually have 50 degrees C, and is 80 degrees C or 140 degrees C preferably 150 degrees C. Generally, after the film before processing reaching processing temperature, for 10 minutes, it does not have 10 seconds, and the processing time is for 30 seconds or 5 minutes preferably, and if processing temperature becomes high, it can shorten the processing time. In addition, it is more desirable to avoid, since the processing time more than required had a possibility of reducing the tensile strength of a fine porosity film.

[0062] As for the film which heat-treated in the liquid, dryness processing is performed. Although direct drying of the processing liquid may be carried out by warm air or hot blast as long as it is in the state fixed two directions as contraction of a film is barred although based also on the kind of liquid used for processing, in the case of a liquid with a comparatively slow rate of drying, it is more desirable than the liquid for there to be the first liquid and compatibility, to flood the boiling point with the second liquid inferior to compatibility with a polyolefine rather than the liquid low, and to dry. Furthermore, in case it dries, on the other hand, a processing film is Mukai, and is most preferably fixed in two directions at least so that contraction may be suppressed. The tolerance of desirable contraction in case contraction is obliged is 10% or less in length and the cross direction.

[0063] As an example of the second liquid which can be used A hexane, a low-boiling point hydrocarbon like a heptane, a chlorination low-boiling point hydrocarbon like a methylene chloride, 1, 2-dichloro - 2, 2, and 2-truffe RUORO ethane, 1, and 1-dichloro-1-fluoro ethane, 1, 3-dichloro - A chlorine fluorine substitution low-boiling point hydrocarbon like 1, 1, 2, 2, a 3-pentafluoro propane, 2, 2, 3 and 3, and 3-pentafluoro propanol etc. is mentioned. As for immersing temperature or immersing time, the minimum temperature and the shortest time are chosen among the conditions to which substitution of a liquid is completely carried out below at heat treatment temperature.

[0064] The dried porous film may perform a heat setting for removal of the wrinkle of a film, adjustment of a void content or film thickness, and reduction-izing of the skin friction coefficient of a film. As for the conditions at the time of a heat setting, temperature, the processing time, etc. are suitably chosen under gas (air) atmosphere.

[0065] Moreover, in order to obtain the porous, still bigger film of tensile strength, you may extend before and after extension or heat treatment simultaneously with heat treatment for adjustment of the void content of a film, and an aperture.

[0066] Extension is performed below by the melting point of the film before processing. Although the minimum of extension temperature is based also on the kind of amount polyolefine of macromolecules, it is before and after -40 degrees C of melting points of the film before processing. If a polyolefine is polyethylene, it is 100 or 145 degrees C. In the case of uniaxial stretching, draw magnification is 150 or 500% preferably 150% or more. In the case of uniaxial stretching, constant width uniaxial stretching is desirable. In the case of biaxial stretching, it is 150 or 2500% preferably 150% or more for a field scale factor.

[0067] You may perform extension under contact into the first liquid which has the amount polyolefine of macromolecules, and moderate compatibility as you may carry out under air atmosphere and the portion of above-mentioned heat treatment described, and does not dissolve the film before polyolefine processing at extension processing temperature.

[0068] The method of extension can apply uniaxial stretching which suppressed contraction (width-of-face omission) of lateral width of face to the minimum or uniaxial stretching which barred lateral contraction with a tenter clip, serial [by all the tenter clip methods held with the usual biaxial-stretching testing machine] or simultaneous biaxial stretching, continuation [which extends the first step with the roll of a couple and is further extended with a tenter clip subsequently to a longitudinal direction] serial biaxial stretching, or continuation simultaneous biaxial stretching of a continuation tenter clip method.

[0069] <Punching of a breakthrough> As a method of punching the breakthrough of the diameter of an osculum, the method of the conventional known can be used for a porous film with a detailed hole. for example, laser punching punched using laser with a needle etc., such as punching punching, **** punching, a carbon dioxide laser, and an excimer laser, punching by the detailed heating element, punching by high-pressure electric discharge, etc. can be used, and independent in these methods -- or it can carry out by combining The detail of these punching methods is indicated by JP,62-148246,A, JP,63-33272,A, JP,4-209636,A, JP,6-61858,B, JP,6-170959,A, etc.

[0070] As for a punching aperture, it is desirable that it is 10 or the range of 200 micrometers in a surface aperture. If an aperture becomes large too much, in the fall of dynamics intensity becoming large as a defect and using as separator, possibility that a short circuit will take place by inter-electrode contact becomes high. Moreover, it hydrophilicity--ization-processes except a breakthrough wall surface, and in using it as a filter medium of the liquid containing a gas bubble, a possibility of spacing a breakthrough and becoming easy to pass also has a filtrate drop containing the suspended solid filtered with a bubble.

[0071] The number of punching is 2 at least 0.01 pieces/cm, when it usually takes into consideration using it as a filter or separator in the range of the above-mentioned aperture, although suitably chosen according to the aperture and use to punch. It is desirable to punch the above hole. Although it is not limited, for a ***** reason, especially the position to punch is not desirable in a bad influence in dynamics properties, such as tensile strength and **** intensity, if a breakthrough is punched densely at one place. Suitably, it is desirable to form a breakthrough regularly on the intersection of a grid at equal intervals.

[0072] The <hydrophilicity-ized method> The method of the conventional known can be used as a hydrophilicity-ized art. for example, the sulfonation processing by gassing by covering processing of the hydrophilic matter, the addition reaction of a hydrophilic radical, plasma treatment, the corona treatment, fluorine gas, etc., the sulfuric acid, the oleum, etc. can be used, and independent in these processings -- or it can carry out by combining The stage to perform hydrophilicity-ized processing may be before punching of a breakthrough, and may be after punching. Since a hydrophobic portion will appear in the wall surface of a breakthrough if it punches after performing hydrophilicity-ized processing (for example, since there are increase of the insulation of the large aperture section and the prevention effect of a short circuit for the separator use for the drainage system electrolytic solutions), it is useful.

[0073] The <feature of the obtained film> The feature of the polyolefine porosity film obtained after punching processing is shown below. Film thickness is 10 or 120 micrometers. There is no 20 preferably and 100 micrometers is

30 or 80 micrometers more preferably. A void content does not have 40%, does not have 90% 50% preferably, and is 50% or 80% more preferably 90%.

[0074] tensile strength -- 10kg / 5cm or more -- desirable -- 12kg/-- they are 14kg / 5cm or more more preferably 5cm or more although especially **** intensity is not limited, in places other than a punch station, it is 200g or more, and 100g or more 150g or more is 200g or more more preferably in a punch station -- it is desirable

[0075] A bubble point is 2.0 kg/cm². They are 0.8 kg/cm² more preferably two or less 1.0 kg/cm hereafter. They are 0.5 kg/cm² still more preferably hereafter. It is the following. air permeability -- 600 seconds / 100 cc or less -- desirable -- 500 second/-- it is more preferably desirable 400 seconds / that they are 300 seconds / 100 cc or less still more preferably 100 cc or less 100 cc or less

[0076] the hole of a punch station -- as for the maximum pore size of an except, it is preferably desirable that it is 1 micrometer or less still more preferably 5 micrometers or less 10 micrometers or less Since there is a possibility that a liquid paraffin electrolyte holding rate may fall when 10 micrometers is surpassed, it is not desirable. the surface aperture of the breakthrough of a punch station -- 10 or 200 micrometers -- desirable -- 10 -- or it is more preferably desirable 10 or that it is 10 or 100 micrometers still more preferably 130 micrometers 160 micrometers A liquid paraffin electrolyte holding rate is 50 or 90% or more more preferably 50% or more 40% or more.

[0077] Next, the feature of a useful hydrophilic polyolefine porosity film is shown in the separator film for alkali rechargeable batteries obtained after hydrophilicity-ized processing. Film thickness is 10 or 120 micrometers. There is no 20 preferably and 100 micrometers is 30 or 80 micrometers more preferably. A void content does not have 40%, does not have 90% 50% preferably, and is 50% or 80% more preferably 90%.

[0078] tensile strength -- 10kg / 5cm or more -- desirable -- 12kg/-- they are 14kg / 5cm or more more preferably 5cm or more Although especially **** intensity is not limited, it is 200g or more in places other than a punch station, and it is preferably desirable in a punch station that it is 200g or more more preferably 150g or more 100g or more.

[0079] a bubble point -- 0.01 or 2.0 kg/cm² -- desirable -- 0.01 or 1.0 kg/cm² -- more -- desirable -- 0.03 or 0.8 kg/cm² -- further -- desirable -- 0.03 or 0.5 kg/cm² it is . If a bubble point is too small, the maximum aperture will become large, and there is a danger that inter-electrode will connect too hastily. air permeability -- 600 seconds / 100 cc or less - - desirable -- 500 second/-- it is more preferably desirable 400 seconds / that they are 300 seconds / 100 cc or less still more preferably 100 cc or less 100 cc or less

[0080] the hole of a punch station -- as for the maximum pore size of an except, it is preferably desirable that it is 1 micrometer or less still more preferably 5 micrometers or less 10 micrometers or less Since there is a possibility that a liquid paraffin electrolyte holding rate may fall when 10 micrometers is surpassed, it is not desirable. the surface aperture of the breakthrough of a punch station -- 10 or 200 micrometers -- desirable -- 10 -- or it is more preferably desirable 10 or that it is 10 or 100 micrometers still more preferably 130 micrometers 160 micrometers An electrolytic-solution electrolyte holding rate is 400% or more especially preferably 300% or more more preferably 250% or more 200% or more.

[0081] The aforementioned property in this invention is measured by the following method.

[0082] <Limiting viscosity> The limiting viscosity in the inside of this specification is a value measured at 135 degrees C with a decalin solvent. A measuring method is ASTM. It carries out based on D4020.

[0083] <Thickness> It measured as the daisy chic NESUTE star made from an Oriental energy machine.

[0084] <Void content> A sample film weight is measured and it is density 0.95 g/cm³ It carried out, asked for the thickness as a precise film by calculation, and asked by the relation with the value by the above-mentioned thickness-measurement machine.

$$\text{空孔率 (容積\%)} = \frac{T_0 - T_w}{T_0} \times 100$$

Here, it is T₀. The actual film thickness for which it asked with the thickness-measurement machine, and T_w It is the film thickness as 0% of void contents calculated by calculation from the weight.

[0085] <Tensile strength> The room temperature (23 degrees C) performed by the tension tester tensilon (form RTM100 type) by the cage en tech company. ASTM It measured by the method A of D882 (sample width of face of 15mm), and computed.

[0086] <**** intensity> It measured by crosshead speed 50 mm/min at 23 degrees C using the tensilon tension tester (form RTM100 type) by the cage en tech company. It thrust and 5mm width of face made from ORUFA of panel cutter S type substitute edges (lot number XB 105-5) was used for the edge of business. Moreover, measurement was performed by fixing a film to a circular fixed frame with a diameter [phi] of 20mm.

[0087] <Air permeability> Air permeability is ASTM. According to D726, the gar rhe second was measured for the film in standard gar rhe DENSO meter (Gurley Densometer : Oriental energy machine factory B type gar rhe DENSO

meter).

[0088] The <maximum pore size> The maximum pore size used the maximal value of the pore size measured by the Yuasa Ionics mercury porosimeter (form auto scan 33).

[0089] <Bubble point> A bubble point is ASTM. It measured according to F316-70. Measurement was performed in the 1wt% solution of a surfactant by using the solution as it is after being 30-minute immersed. As a surfactant, the polyoxyethylene higher-alcohol ether (Kao; emulgen 709) was used.

[0090] <Liquid paraffin electrolyte holding rate> Three test pieces with a size of 10x10cm were extracted, and the weight W in the state where it was made to result in a moisture equilibrium was measured. Next, after the test piece was immersed for 1 hour into the liquid paraffin (; made from Witco grade Carnation (11-14cSt / 40 degrees C)), it pulled up out of liquid, and hung from one point of a film corner, the weight W1 of the test piece of 10 minutes after was measured, and it computed from the lower formula.

$$\text{流動パラフィン保液率(\%)} = \frac{W_1 - W}{W_1} \times 100$$

[0091] <Surface aperture of a breakthrough> The scanning electron microscope (made in [S-800] Hitachi) was used, from the photograph which photoed the front rear face, the average of the major axis of the hole of each side and a minor axis was measured, and the double-sided average was made into the surface aperture of a breakthrough.

[0092] <Electrolytic-solution electrolyte holding rate> Three test pieces with a size of 10x10cm were extracted, and the weight W in the state where it was made to result in a moisture equilibrium was measured. Next, after a test piece is immersed into the KOH solution of specific gravity 1.3 for 1 hour, it pulls up out of liquid and hangs from one point of a film corner, and it is the weight W2 of the test piece of 10 minutes after. It measured and computed from the lower formula.

$$\text{電解液保液率(\%)} = \frac{W_2}{W} \times 100$$

[0093] <A hydrophilic property and hydrophobic appraisal method> In XMA (keveX Delta IV) attached to a scanning electron microscope (made in [S-800] Hitachi), the carbonaceous number of counts and the sulphuric number of counts in the wall surface of the breakthrough punch station of a porous film were measured. Furthermore, the film was pulled out after being 1-hour immersed and from underwater in distilled water, and the existence of the water in the breakthrough section was observed with the optical microscope.

[0094]

[Example] Hereafter, although this invention is explained still more concretely based on an example, this invention is not limited to these examples.

[0095] <Example 1> The porous film was created as follows using ultra high molecular weight polyethylene ([limiting viscosity eta] =16 dl/g) and paraffin wax (melting point =69 degree C, molecular weight 460). As the powder (20wt%) of the amount polyethylene of macromolecules, the powder (80wt%) of paraffin wax, and a process stabilizer, 0.5wt (s)% 3 and 5-G tertiarybutyl-4-hydroxytoluene was uniformly mixed to the amount polyethylene of macromolecules, and this powdered mixture was made into uniform melting mixture with the 2 shaft screw type melting kneading-machine lab plastic strike mill (made in an Oriental energy machine factory : form 20R200 type).

[0096] The conditions at this time were [50 revolutions per minute and the mixing time of the screw speed] 10 minutes at the melting kneading temperature of 190 degrees C. this melting mixture -- a melting state -- taking out -- the press of a couple -- it was processed in the shape of a sheet by putting into a wooden floor, adjusting thickness by the metal flask, and inserting it into the heat press-forming machine which set the hot platen as the temperature of 190 degrees C immediately After compressing with a heat press-forming machine for 5 minutes, the melting mixture put between the press board is inserted into the cooling press-forming machine adjusted to 20 degrees C, is compressed, and carried out cooling solidification, and the original fabric sheet with a thickness of about 1mm was created.

[0097] Subsequently, the obtained original fabric sheet was inserted by the metal flask of a couple, in order to prevent contraction, and it fixed. And it was left for 30 minutes in n-Deccan bath warmed at 80 degrees C. Under the present circumstances, n-Deccan was stirred in order to make extraction removal easy. Then, it was immersed into the hexane for 1 hour, and air-dried in room temperature (23 degrees C) lower air. When the obtained original fabric sheet was measured with the differential scan type calorimeter (DSC), the melting point of 69-degree C paraffin wax was not accepted.

[0098] Subsequently, simultaneous biaxial stretching was performed using the original fabric sheet which carried out extraction removal of the plasticizer. The biaxial-stretching machine was performed using the Oriental energy machine

factory biaxial-stretching machine heaviness type of a tenter method. 120 degrees C and extension speed were performed by 1.5 m/min, and draw magnification performed extension temperature by 5x5 times. The physical properties of the created porous film are shown in Table 1.

[0099]

表 1

試料 番号	膜 厚 μm	空孔率 %	引張強度 $\text{kg}/5\text{cm}$	突刺強度 g	透気度 秒/ 100ml	極 大 細孔径 μm	バブルポ イント kg/cm^2
1	18	58	12.8	210	197	0.57	>6.0

[0100] Next, it spun, ***** (JIS S3008) was used and punching processing was mechanically performed to the porous film. The boring location was performed by each lattice spacing of the following table, and punched the grid intersection. The grid was used as the rectangular grid. The film physical properties after punching processing are shown in Table 2.

[0101]

表 2 - 1

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	穿孔 した 格子 間隔 cm	穿孔し た貫通 孔の表 面孔径 μm	膜厚 μm	空孔率 %	引 張 強 度 $\text{kg}/5\text{cm}$
1	1	0.5	100	19	59	11.0
1	2	1.0	90	18	58	10.9
1	3	1.5	100	19	58	10.8
1	4	2.0	90	18	58	11.3
1	5	5.0	90	18	59	12.2

表 2 - 2

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	透気度 秒/100ml	バブルポ イント kg/cm^2	流動パラフ ィン保液率 %
1	1	7 (21)	<0.1	81
1	2	21 (7)	<0.1	82
1	3	35 (4)	<0.1	83
1	4	52 (2)	<0.1	83
1	5	62 (1)	0.5	85

() Inside is the number of punching in a measurement sample. [0102] <Example 2> The original fabric sheet with a thickness of about 1mm was created by the same method as an example 1 except having made ultra high molecular

weight polyethylene and having made paraffin wax 70wt(s)% 30wt(s)%. Subsequently, simultaneous biaxial stretching was performed using the original fabric sheet containing this paraffin wax. The biaxial-stretching machine was performed using the Oriental energy machine factory biaxial-stretching machine heaviness type of a tenter method. 120 degrees C and extension speed were performed by 1.5 m/min, and draw magnification performed extension temperature by 6x6 times. Subsequently, in order to prevent contraction of the oriented film containing the obtained paraffin wax, it inserted and fixed by the metal flask of a couple. And it was immersed into the hexane of a room temperature for 2 hours, and air-dried in room temperature (23 degrees C) lower air. When the obtained porous film was measured with the differential scan type calorimeter (DSC), the melting point of 69-degree C paraffin wax was not accepted.

[0103] The physical properties of the created porous film are shown in Table 3.

表 3

試料 番号	膜 厚 μm	空孔率 %	引張強度 $\text{kg}/5\text{cm}$	突刺強度 g	透気度 秒/ 100ml	極 大 細孔径 μm	バブルポ イント kg/cm^2
2	25	54	11.9	210	610	0.08	>6.0

[0104] Next, the mask of a KrF excimer laser (Japan Storage Battery EXL-300L) and 50 micrometers of translucent parts phi was used, and punching processing was performed to the porous film. The boring location was performed by each lattice spacing of the following table, and punched the grid intersection. The grid was used as the rectangular grid. The film physical properties after punching processing are shown in Table 4.

[0105]

表 4 - 1

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	穿孔 した 格子 間隔 c m	穿孔し た貫通 孔の表 面孔径 μm	膜厚 μm	空孔率 %	引 張 強 度 $\text{kg}/5\text{cm}$
2	6	2.0	22	25	55	11.3
2	7	3.0	23	25	54	10.4
2	8	5.0	20	25	54	10.8

表 4 - 2

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	透気度 秒/100ml	バブルポ イント kg/cm^2	流動バラフ ィン保液率 %
2	6	106 (2)	0.1	74
2	7	338 (1)	0.4	74
2	8	353 (1)	0.5	75

() Inside is the number of punching in a measurement sample. [0106] <Example 3> The amount polyethylene tubular blown film of macromolecules was fabricated using the tubular-blown-film fabrication equipment shown in drawing 1

with the specification of <manufacture of film before processing> table 5.
表 5

仕様項目	仕様
スクリー外径	60 mmφ
スクリー有効長さ (L' /D')	34
フライトピッチ	36 mm
スクリー圧縮比	1.8
チューブダイ長さ (L)	830 mm
チューブダイ長さ (L/D)	25
ダイ出口アウターダイ内径	36 mmφ
ダイ出口マンドレル外径	30 mmφ
S1/S2	1.40
S2/S3	1.57
スクリー内気体流路	7 mmφ

[0107] Here, as for the cross section of the resin passage of the tube die entrance section 4, and S2, S1 is [the cross section of the resin passage of the tube die pars intermedia 5 and S3] the cross sections of the resin passage in the tube die outlet section 6. The powder of ultra high molecular weight polyethylene ([limiting viscosity η] =16.5 dl/g and bulk density =0.45 g/cm³) is used. the setting temperature of an extruder 1, the die center section 2, and the die outlet section 3, respectively as 280 degrees C, 180 degrees C, and 150 degrees C Set an extrusion outlet as about 3 kg/hr, and it lets the gas passage which is inherent in a screw pass. The polyethylene tubular blown film was fabricated by contacting the compressed air to the bore of the cooling ring 7 of the aperture which blows in and suits the diameter of the swollen tube film, carrying out cooling solidification, folding up along with a stabilizer 8 simultaneously, and taking over at the rate of a request by the pinch roll 9. The cooling ring was suitably changed into the thing of a suitable bore according to the size of a *** ratio. A process condition and the property of the obtained film are shown in Table 6.
[0108]

表 6

処理前フィルム No.		1
成 形 条 件	ドラフト比	12.8
	膨 比	9
フ ィ ル ム 特 性	フィルム厚さ (μm)	30.0
	引張強度 (GPa)	
	MD	0.23
	TD	0.25
	極限粘度 [η] (dl/g)	8.3
	配向係数	
	f a	0.38
	f c	-0.04
	透気度 (秒/100cc)	>10000

[0109] <Porosity-izing> Using the above-mentioned film 1 before processing, on both sides of the four way type of the

film before processing, it fixed by the metal flask like the example 2, supplied to the tub which filled with this state the paraffin oil made from Witco (viscosity index : cSt/40degree-C= 11 -14, a tradename : carnation) heated at 129.3 degrees C, and was immersed for 2 minutes.

<That the second is liquid immersed and dryness> In the state, it is 30-degree C 1 and 3-dichloro about the film fixed to the metal flask taken out from the heat treatment tub. - It supplied in the tub filled with the 1, 1, 2, 2, and 3-pentafluoro propane, and was immersed for 5 minutes. This was taken out and it was air-dry at the room temperature (23 degrees C). Then, the film was removed from the metal flask and it considered as test sample.

[0110] The film property of the obtained porous film was shown in Table 7.

表 7

試料 番号	膜 厚 μm	空孔率 %	引張強度 $\text{kg}/5\text{cm}$	突刺強度 g	透気度 秒/ 100ml	極 大 細孔径 μm	バブルポ イント kg/cm^2
3	68	56	21.0	260	620	0.20	>6.0

[0111] Next, wheat ***** (JIS S3008) heated up at 150 degrees C was used, and punching processing was performed to the porous film. The boring location was performed by each lattice spacing of the following table, and punched the grid intersection. The grid was used as the rectangular grid. The film physical properties after punching processing are shown in Table 8.

[0112]

表 8 - 1

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	穿孔 した 格子 間隔 c m	穿孔し た貫通 孔の表 面孔径 μm	膜厚 μm	空孔率 %	引 張 強 度 $\text{kg}/5\text{cm}$
3	9	1.0	150	69	58	19.6
3	10	1.5	160	68	57	20.5
3	11	2.0	160	66	57	20.5
3	12	3.0	160	67	56	20.8

表 8 - 2

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	透気度 秒/100ml	バブルポ イント kg/cm^2	流動バラフ ィン保液率 %
3	9	82 (8)	<0.1	76
3	10	93 (4)	<0.1	77
3	11	105 (2)	<0.1	77
3	12	160 (1)	<0.1	78

() Inside is the number of punching in a measurement sample. [0113] <Example 4> The film 2 before processing was created on condition that Table 9 using the same method as an example 3.

表 9

処理前フィルム No.		2
成 形 条 件	ドラフト比	8.7
	膨 比	8
フ ィ ル ム 特 性	フィルム厚さ (μm)	45.2
	引張強度 (GPa)	
	MD	0.18
	TD	0.24
	極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)	8.2
	配向係数	
	f a	0.31
	f c	-0.01
	透気度 (秒/100cc)	>10000

[0114] Using the above-mentioned film 2 before processing, the four way type of the film 12 before processing was fixed by the metal flask like the example 2, and it supplied to the tub which filled with this state the paraffin oil used in the example 3 heated at 128.5 degrees C, and was immersed for 2 minutes. In the state, it is 30-degree C 1 and 3-dichloro about the film fixed to the metal flask taken out from the heat treatment tub. - It supplied in the tub filled with the 1, 1, 2, 2, and 3-pentafluoro propane, and was immersed for 5 minutes. This was taken out and it was air-dry at the room temperature (23 degrees C). Then, the film was removed from the metal flask and it considered as test sample.

[0115] Next, it extended using the porous film obtained by heat treatment. Extension used the biaxial-stretching machine made from an Oriental energy machine of a tenter clip method, and was performed in air at the extension speed of 1.5 m/min. Moreover, the extension method was performed by fixed shaft uniaxial stretching. Extension temperature was made into 120 degrees C, and draw magnification was made as double precision.

[0116] The film physical properties of the obtained porous film are shown in Table 10.

表 1 0

試料 番号	膜 厚 μm	空孔率 %	引張強度 kg/5cm	突刺強度 g	透気度 秒/ 100ml	極 大 細孔径 μm	バブルポ イント kg/cm ²
4	89	70	18.2	310	130	0.93	3.0

[0117] Next, it spun, ***** (JIS S3008) was used and punching processing was mechanically performed to the porous film. The boring location was performed by each lattice spacing of the following table, and punched the grid intersection. The grid was used as the rectangular grid. The film physical properties after punching processing are shown in Table 11.

[0118]

表 1 1 - 1

穿孔前 多孔フ ィルム	実験 番号	穿孔 した 格子 間隔	穿孔し た貫通 孔の表 面孔径	膜厚	空孔率	引 張 強 度
試 料 番 号		cm	μm	μm	%	kg/5cm
4	13	0.5	190	90	71	16.0
4	14	1.0	180	89	71	16.1
4	15	1.5	200	90	70	17.2
4	16	2.0	190	90	70	17.6
4	17	3.0	180	89	70	18.1

表 1 1 - 2

穿孔前 多孔フ ィルム	実験 番号	透気度	バブルポ イント	流動パラフ ィン保液率
試 料 番 号		秒/100ml	kg/cm ²	%
4	13	9 (28)	<0.1	71
4	14	24 (7)	<0.1	73
4	15	34 (4)	<0.1	76
4	16	67 (2)	<0.1	76
4	17	71 (1)	0.4	78

() Inside is the number of punching in a measurement sample. [0119] The film of example 5 experimental run numbers 9 and 14 was used, and hydrophilicity-ized processing was performed. Hydrophilicity-ization was performed by the following methods. first, 1wt% of a surfactant -- it was immersed for 10 minutes into solution, was immersed for 10 minutes after an air drying and into the oleum, and air-dried after rinsing in iced water As a surfactant, the polyoxyethylene higher-alcohol ether (Kao; emulgen 709) was used. Moreover, as an oleum, the oleum was used 25%. The physical properties of the porous film after hydrophilicity-ized processing are shown in Table 12. The number of counts of the sulfur of a porous film front face was 95 to carbon 100 as a result of hydrophilic evaluation. [0120]

表 1 2 - 1

親水化処理前多孔フィルム	実験番号	親水化処理後の貫通孔の表面孔径	膜厚	空孔率	引張強度
実験番号		μm	μm	%	kg/5cm
9	18	140	52	—	19.5
14	19	170	90	—	16.0

表 1 2 - 2

親水化処理前多孔フィルム	実験番号	透気度	バブルポイント	電解液保液率
実験番号		秒/100ml	kg/cm ²	%
9	18	95 (8)	0.08	280
14	19	35 (7)	0.05	420

() Inside is the number of punching in a measurement sample. [0121] Hydrophilicity-ized processing was performed by rinsing the film of example 6 sample number 3 after being immersed for 10 minutes in 25% oleum. The film physical properties after hydrophilicity-ized processing are shown in Table 13. The number of counts of the sulfur of a porous film front face was 97 to carbon 100. Then, it spun, ***** (JIS S3008) was used and punching processing was mechanically performed to the porous film. The boring location was performed by each lattice spacing of the following table, and punched the grid intersection. The grid was used as the rectangular grid. The film physical properties after punching processing are shown in Table 14. The number of counts of the sulfur in the wall surface of the punched breakthrough was 10 to the carbonaceous number of counts 100. Moreover, as a result of observing with an optical microscope, water was not observed in the breakthrough.

[0122]

表 1 3

試料番号	膜厚 μm	空孔率 %	引張強度 kg/5cm	突刺強度 g	透気度 秒/ 100ml	極大細孔径 μm	バブルポイント kg/cm ²
5	52	—	20.0	260	700	0.15	>6.0

[0123]

表 1 4 - 1

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	穿孔 した 格子 間隔 c m	穿孔し た貫通 孔の表 面孔径 μm	膜厚 μm	空孔率 %	引 張 強 度 kg/5cm
5	20	1.0	160	52	—	19.3

表 1 4 - 2

穿孔前 多孔フ ィルム 試 料 番 号	実験 番号	透気度 秒/100ml	バブルポ イント kg/cm ²	電解液 保液率 %
5	20	83 (8)	0.06	260

() Inside is the number of punching in a measurement sample [0124].

[Effect of the Invention] According to this invention, the porous high intensity film with which this porous film reconciled the low bubble point and the high electrolyte holding rate is offered. When this porous film is especially applied to the separator film for alkali rechargeable batteries by having the above-mentioned property, it is excellent in insulation and serves as a battery separator which can bear boosting charge. Therefore, it is used as separator for lead accumulators besides a nickel hydoride battery and a nickel-cadmium battery. In addition, it can use for the support of filter media, such as wrapping, such as a packing film, an oxygen absorbent, etc. using permeability, a demarcation membrane, and various filters, and a filter etc.

[Translation done.]